

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,  
J. N. BRÖNSTED - Kopenhagen, F. W. CLARKE - Washington,  
A. CLASSEN-Aachen, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Mülheim-  
Ruhr, F. A. GOOCH - New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-  
Dahlem, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlotten-  
burg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-  
Genf, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-  
München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-  
Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-  
Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-  
Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W.,  
K. SEUBERT-Hannover, A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg  
(Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-  
Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt,  
R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

**G. Tammann**  
in Göttingen

und

**Richard Lorenz**  
in Frankfurt a. M.

Mit vier Tafeln



---

**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

---

*Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—*

*Ausgegeben am 23. November 1926.*

# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.

	Seite
G. TAMMANN: Zur Kenntnis der molekularen Zusammensetzung des Wassers. Mit 4 Figuren im Text. (7. Oktober 1926.) . . . . .	1
G. TAMMANN: Die Gaslöslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. (7. Oktober 1926.) . . . . .	17
G. TAMMANN: Die Änderung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten durch Zusatz von schwererflüchtigen Stoffen. Mit 2 Figuren im Text. (7. Ok- tober 1926.) . . . . .	25
FRANZ JIRSA: Studien über höhere Silberoxyde. II. $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Unter ex- perimenteller Mitwirkung von JAROSLAW JELINEK und JOS. SRBEK. Mit 6 Figuren im Text. (9. September 1926.) . . . . .	33
FRANZ JIRSA und JAROSLAW JELINEK: Studien über höhere Silber- oxyde. III. Oxydation des Silbers durch Ozon. Mit einer Figur im Text. (9. September 1926.) . . . . .	61
A. MAGNUS: Über Adsorption Nr. 11. Kinetische Theorie der Gas- adsorption. Mit 2 Figuren im Text. (14. September 1926.) . . . . .	67
A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA: Über hydrolytische Adsorption an Platinmohr. Vorläufige Mitteilung. (3. September 1926.) . . . . .	84
W. ISBEKOW: Ionenüberführung von Lösungen in geschmolzenem Aluminiumbromid. Mit einer Figur im Text. (17. August 1926.) . . . . .	87
PANCHAPAKISA KRISHNAMURTI und BIMAN BIHARI DEY: Die Hydrolyse von Zirkoniumchromat. (9. August 1926.) . . . . .	94
A. GUTBIER†: Thermische Kolloidsynthesen. III. Kolloides Quecksilber. Experimentell bearbeitet von R. KÖHLER und W. SCHIEBER. (7. Sep- tember 1926.) . . . . .	99
D. BALAREW: Veränderung auf der Oberfläche eines frisch zerriebenen kristallartigen Salzes. (22. September 1926.) . . . . .	103
D. BALAREW: Zur Kenntnis der Katalyse. Experimenteller Teil mit N. KOLEW. (7. September 1926.) . . . . .	105
ERWIN BIRK: Über Molekular- und Atomvolumina XI. Die Volumina von Chloro- und Aquo-kobaltischen. (29. Juli 1926.) . . . . .	111
TAKEJIRO MURAKAMI und KIN'ICHI SOMEYA: Die Haltbarkeit alkalischer Lösungen von Kaliumferrieyanid als Ätzmittel in der Mikroskopie. Mit 9 Figuren im Text und einer Tafel. (27. August 1926.) . . . . .	117
HIDEKI HIRATA und HISAJI KOMATSUBARA: Die Anordnung der Mikro- kristalle in elektrolytisch niedergeschlagenem Silber. Mit 2 Figuren im Text und 3 Tafeln. (Juni 1926.) . . . . .	136
FRANZ HEIN und FR. A. SEGITZ: Weitere Beiträge zur Kenntnis der Natur der Metallalkyle. Mit 2 Figuren im Text. (28. September 1926.)	153
ERICH SCHEIL: Zur Frage der Stabilität des Eisencarbides bei höherem Druck. Mit 7 Figuren im Text. (4. Oktober 1926.) . . . . .	175
O. FAUST und EUGEN FISCHER: Eine Analysenmethode für leicht flüchtige Flüssigkeiten und Gase. Arsenbestimmung in flüchtigen Flüssigkeiten. Mit 2 Figuren im Text. (4. Oktober 1926.) . . . . .	181

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlages.)



## Zur Kenntnis der molekularen Zusammensetzung des Wassers.

VON G. TAMMANN.

Mit 4 Figuren im Text.

Das Minimum des Volumens des Wassers bei  $+4^{\circ}$  hat schon lange<sup>1)</sup> zur Annahme geführt, daß es durch eine Änderung der molekularen Zusammensetzung des Wassers bedingt wird. Wenn mit sinkender Temperatur die Konzentration einer Molekülart I größten Volumens im Wasser zunimmt, so kann die entsprechende Volumenzunahme die normale Volumenabnahme bei der Abkühlung überkompensieren.

Die Molekülart größten Volumens ist auch als diejenige angesprochen worden, welche das Raumgitter des gewöhnlichen Eises besetzt, dessen Volumen größer ist, als das des Wassers. Durch die Entdeckung der Eisarten, die dichter als das Wasser sind, ist diese Annahme gestützt worden. Denn mit wachsendem Druck verarmt das Wasser an der Molekülart I, daher kristallisiert aus Wasser unter Drucken über  $2500 \text{ kg/cm}^2$  nicht mehr das gewöhnliche Eis I, sondern das Eis III, welches dichter als Wasser ist.

Die Anwesenheit der Molekülart I im Wasser ist, wie wir sehen werden, an der Druck- und Temperaturabhängigkeit einer Reihe von Eigenschaften zu erkennen, und die Konzentration der Molekülart I kann als Funktion vom Druck und der Temperatur ermittelt werden. Bei  $0^{\circ}$  und  $p = 1$  bestehen 0,22 des Wassers aus dieser Molekülart und bei  $50^{\circ}$  ist ihre Konzentration schon sehr gering.

Die anderen das Wasser bildenden Molekülarten sind nicht so leicht zu erkennen und voneinander zu unterscheiden wie die Molekülart I von den anderen.

Nimmt man an, daß jeder Molekülart, der ein Zustandsfeld stabiler Existenz zukommt, eine bestimmte Molekülart in der Flüssigkeit entspricht, so müßten den vier stabilen Eisarten, die mit dem

<sup>1)</sup> PARROT, GEHLER'S physik. Wörterbuch, Bd. 3 S. 99 und 105, 1827; O. LEHMANN, Molekularphysik Bd. 1, S. 686, 1888; W. RÖNTGEN, *Wiedemann's Annalen* 45 (1892), 91.

Wasser auf ihren Schmelzkurven im Gleichgewicht sind, vier verschiedene Molekülarten entsprechen, die miteinander polymer oder isomer sein können.

Bei höheren Temperaturen und kleinen Drucken in Zustands-  
punkten, welche der Dampfdruckkurve benachbart sind, enthält das  
Wasser neben anderen Molekülarten eine Molekülart  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Denn  
die Abweichungen des gesättigten Dampfes von den Gasgesetzen  
konnte W. NERNST<sup>1)</sup> auf die Gegenwart dieser Molekülart im ge-  
sättigten Dampf zurückführen.

Über die Anzahl der anderen Molekülarten im Wasser, sowie  
über ihre Molekulargewichte sind wir nicht unterrichtet, man weiß  
nur, daß das Wasser allgemein eine assoziierte Flüssigkeit ist, was  
vor allem aus folgenden beiden Tatsachen folgt:

1. Der Siedepunkt des Wassers sollte der Analogie nach mit  
den seiner Homologen  $180^\circ$  tiefer liegen, als er in Wirklichkeit  
liegt.<sup>2)</sup>

$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$
$-80^\circ$	$-61,6^\circ$	$-42^\circ$	$0^\circ$

2. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächen-  
energie ist für eine normale Flüssigkeit  $-2,25$ ; für Wasser ist er  
aber bei  $10^\circ - 0,87$  und bei  $140^\circ - 1,21$ .<sup>3)</sup>

Wenn es möglich wäre, für eine Molekülart des Wassers ihre  
Konzentration in Abhängigkeit vom Druck oder von der Temperatur  
zu bestimmen, so wäre auch eine thermodynamisch fundierte Mole-  
kulargewichtsbestimmung der betreffenden Molekülart möglich, denn  
in den beiden Gleichungen:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{n_2 U}{R T^2} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln K}{dp} = \frac{- n_2 \Delta v}{R T}$$

bezeichnen  $U$  und  $\Delta v$  die Umwandlungswärme und die Volumen-  
änderung bei der Umwandlung von  $n_2 \times 18$  g Wasser in eine Mole-  
külart vom Molekulargewicht  $n_4 \times 18$ . Der Faktor  $n_2$  bezeichnet  
den Polymerisationsfaktor, der so zu wählen ist, daß die Gleichungen  
erfüllt sind.

Prinzipiell kann die Konzentration der betreffenden Molekülart  
aus der Temperatur- oder Druckabhängigkeit einer beliebigen Eigen-  
schaft ausgeführt werden. Doch muß noch die Änderung der be-

<sup>1)</sup> *Verhandl. Physik. Ges.* 11 (1909), 313; 12 (1910), 565.

<sup>2)</sup> VERNON, *Chem. News* 64 (1891), 54.

<sup>3)</sup> RAMSAY u. SHIELDS, *Z. phys. Chem.* 12 (1893), 471.



treffenden Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration der betreffenden Molekülart bekannt sein. Die Abweichungen des Volumens der Mischung zweier Flüssigkeiten vom Volumen, berechnet nach der Mischungsregel, sind in der Regel sehr gering. Aus diesem Grunde ist für die Berechnung der Konzentration der Molekülart I dem Volumen der Vorzug vor anderen Eigenschaften zu geben, deren Abhängigkeit von der Konzentration der Molekülart I im allgemeinen noch zu ermitteln ist.

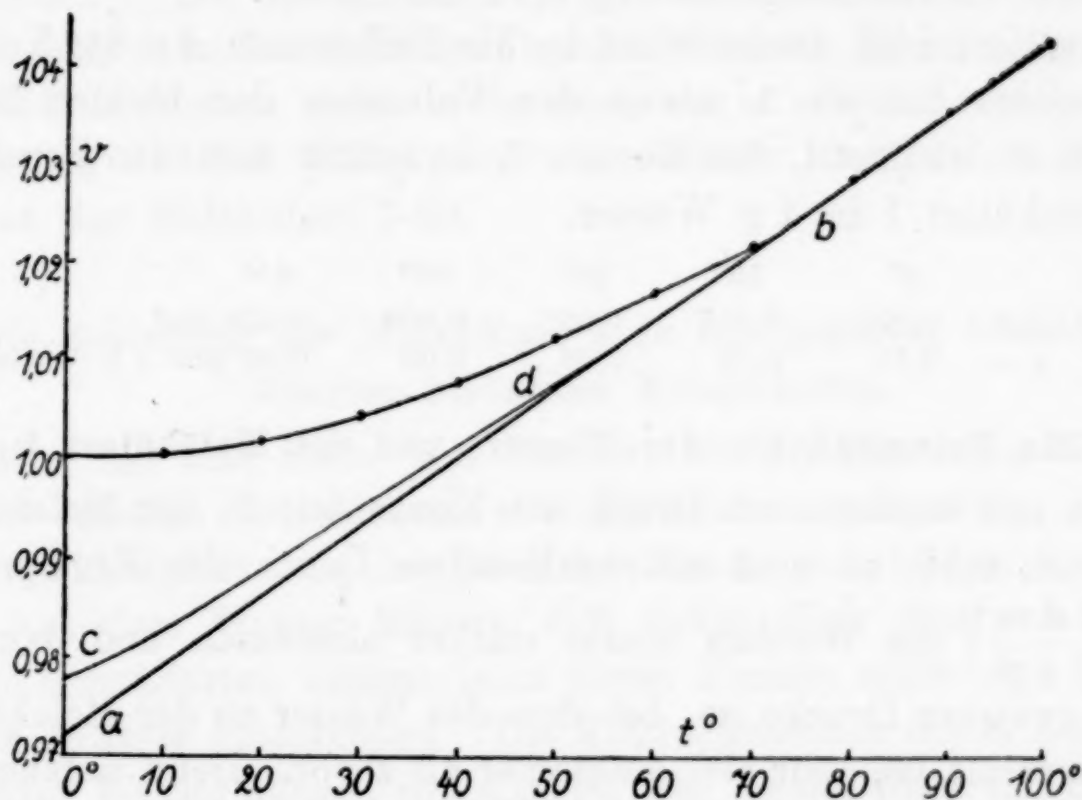


Fig. 1.

#### Die Berechnung der Konzentration der Molekülart I bei 0°.

Die Volumen-isobare des Wassers bei  $p = 1$  verläuft zwischen 70 und 100° fast geradlinig mit sehr geringer konstanter Krümmung, und mit steigendem Druck verschiebt sich die Temperatur des Beginns des fast geradlinigen Verlaufs nach tieferen Temperaturen. Man darf also annehmen, daß der krummlinige Verlauf der Isobare zwischen 0° und 70° durch Abnahme der Konzentration der Molekülart I bedingt ist. Verlängert man das fast geradlinige Stück der Isobare zwischen 70 und 100° geradlinig,  $a b$ , und berücksichtigt dann die Krümmung 0,006 pro 10°, Kurve  $c d$ , so findet man bei 0° das Volumen des Wassers, indem die Molekülart I in die anderen übergegangen ist, zu 0,978 cm³. (Fig. 1.)

Das Volumen des Eises bei 0° beträgt 1,090 cm³ oder die Volumenvergrößerung bei der Eisbildung aus Wasser bei 0° also 0,090 cm³. Wenn bei der Eisbildung das Volumen nur durch den Übergang der

Wassermoleküle in die Molekülart I vergrößert wird, so würde diese Volumenänderung  $1,090 - 0,978 = 0,112 \text{ cm}^3$  betragen. Da aber im Eise die Molekularattraktion jedenfalls größer als im Wasser sein wird, so wäre diese Volumenänderung noch um den Betrag der Volumenkontraktion bei der Kristallisation einer normalen Flüssigkeit, die dem Wasser ohne die Moleküle I vergleichbar ist, zu vergrößern. Schätzt man diesen Wert auf  $0,028 \text{ cm}^3$ , so ergibt sich, daß ein Gramm der Moleküle I sich aus den anderen Molekülarten unter der Volumenvergrößerung  $0,14 \text{ cm}^3$  bildet.

Dividiert man diesen Wert in die Differenzen  $\Delta v$  der Volumen des Wassers bei  $p = 1$  minus den Volumina der idealen Isobare ohne die Molekülart I, der Kurve  $c d$ , so erhält man den Bruchteil  $c$  der Molekülart I in 1 g Wasser.

	0°	10°	20°	30°	40°
$\Delta v$	0,022	0,017	0,012	0,008	0,006 $\text{cm}^3$
$c =$	0,15	0,12	0,08	0,06	0,04 pro 1 g Wasser.

#### Die Volumenfläche des Wassers und die Molekülart I.

Da mit wachsendem Druck die Konzentration der Molekülart I abnehmen muß, so wird mit wachsendem Druck die Kompressibilität  $\left(\frac{dv_T}{dp}\right)$  des Wassers zuerst stärker abnehmen und dann von einem gewissen Drucke an, bei dem das Wasser an der Molekülart I stark verarmt ist, sehr viel langsamer als zuvor. Denn anfangs wird die Kompressibilität des Wassers durch die Volumenabnahme bei der Konzentrationsabnahme der Molekülart I vergrößert.

Flüssigkeiten, die aus einer Molekülart bestehen, oder Flüssigkeiten, bei denen die Volumendifferenzen ihrer verschiedenen Molekülarten erheblich kleiner als beim Wasser sind, dürfen jene Abhängigkeit der Kompressibilität vom Druck nicht zeigen, falls beim Wasser diese Abhängigkeit auf die Abnahme der Konzentration der Molekülart I zurückgeführt werden soll. In der Tat fällt die Kompressibilität normaler Flüssigkeiten, wie Äther und  $\text{CS}_2$ , und die von Alkoholen, in denen die Volumen zweier Molekülarten wenig verschieden sind, mit steigendem Druck auf einer hyperbelartigen Kurve kontinuierlich ab, was sich aus den von BRIDGMAN<sup>1)</sup> angegebenen Volumenisoothermen ergibt, während beim Wasser zwischen 2000 und 2500  $\text{kg/cm}^2$  ein Abfall der Kompressibilität auf ihren halben Wert stattfindet, der dann mit weiter wachsendem Druck langsam weiter absinkt.

<sup>1)</sup> *Proceedings Amer. Acad.* 49 (1913), 1.



Ferner hat die Kompressibilität des Wassers bei Drucken unter  $3000 \text{ kg/cm}^2$  ein Minimum bei  $50^\circ$ , bei höheren Drucken wird die Kompressibilität fast unabhängig vom Druck. Von  $0^\circ$  bis  $50^\circ$  nimmt also die Kompressibilität ab, weil hier mit steigender Temperatur die Volumenverkleinerung bei Drucksteigerung durch Spaltung der Molekülarart I abnimmt, wodurch auch die Kompressibilität abnimmt.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die spontane Bildung des Eises I aus Wasser nur bis zu Drucken von  $2500$  bis  $3000 \text{ kg/cm}^2$  stattfindet.<sup>1)</sup> Da die Moleküle I zur Kristallisation besonders befähigt sind, denn bei kleineren Drucken wird die Bildung von Eis III oder III' überhaupt nicht beobachtet, so ist diese Tatsache dahin zu deuten, daß bei  $2500 \text{ kg/cm}^2$  das Wasser auch bei  $-30^\circ$  sehr arm an der Molekülarart I ist.

#### Die Beziehung der Molekülarart I zu den anderen, besondere Eisarten bildenden Molekülararten.

Man hat eine Reihe von Gründen für die Annahme, daß jeder absolut stabilen Kristallform eine Molekülarart entspricht, die auch in der Flüssigkeit, aus der die Kristallarten sich bilden, vorhanden ist. Aus dem Wasser können sich bekanntlich fünf verschiedene stabile Kristallarten bilden; jeder dieser Formen sollte eine Molekülarart im Wasser entsprechen. Die Konzentrationen dieser 5 Molekülararten im Wasser hängen von  $p$  und  $T$  ab. In der Nähe der Schmelzkurven der entsprechenden Kristallarten ist das Wasser relativ reich an der den Kristall bildenden Molekülarart. Die Molekülarart I ist vor allen anderen, entsprechend dem großen Volumen des von ihm gebildeten Eises I, durch ihr großes Volumen ausgezeichnet und daher auch von besonderem Einfluß auf die Volumenfläche des Wassers, sie vergrößert das Volumen proportional ihrer Konzentration. Sehr viel geringer ist der Unterschied der Volumen der anderen Eisarten unter sich und dem Wasser. Daher treten auch die ihren Umwandlungen entsprechenden abnormen Abnahmen der Kompressibilität bei Drucksteigerung nicht oder nur undeutlich hervor. Die Genauigkeit, mit der uns zurzeit die Volumenfläche des Wassers bekannt ist (mehrere Einheiten der vierten Stelle), läßt es nicht zu, die Umwandlungen der verschiedenen Molekülararten im Wasser bei Änderungen von  $T$  und  $p$  zu erkennen.

<sup>1)</sup> *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 289 und *Z. phys. Chem.* **72** (1910), 618.

Die 5 Molekülarten des Wassers sind untereinander im reversiblen Gleichgewicht, und bei Änderungen von  $T$  und  $p$  verschiebt sich der Gleichgewichtszustand mit sehr großer Geschwindigkeit.

Bei den Umwandlungen der Eisarten I in III, I in II, III in V und V in VI ist die Umwandlungswärme im Vergleich zur Volumenänderung sehr gering, die  $\frac{dT}{dp}$ -Werte dieser Umwandlungskurven sind sehr groß.

**Die Volumenänderungen bei der Umwandlung der Molekülart I, abgeleitet aus den Volumenisoothermen des Wassers.**

Stellt man die aus der Volumenfläche des Wassers nach BRIDGMAN sich ergebenden mittleren Kompressibilitäten  $\frac{dv}{dp}$  für

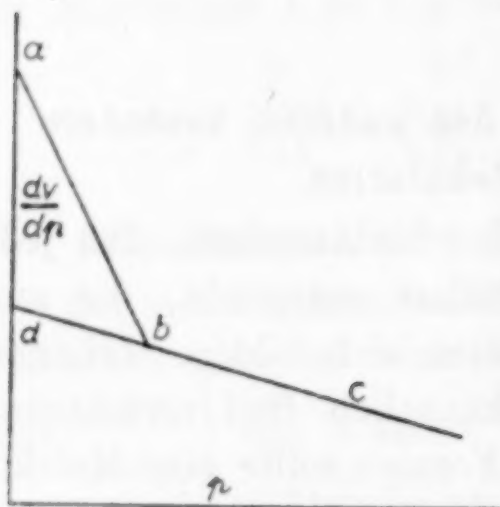


Fig. 2.

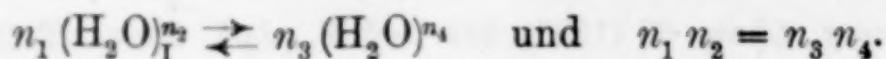
$\Delta p = 500$  in ihrer Abhängigkeit vom Druck dar, so lassen sich diese Isothermen zwischen  $p = 0$  und  $2750 \text{ kg/cm}^2$  durch eine Gerade  $ab$  (Fig. 2) wiedergeben und die von  $2750$  bis  $5000 \text{ kg/cm}^2$  durch eine zweite Gerade  $cb$ . Das Flächenstück  $abd$  ist gleich der Volumenänderung, welche durch Entstehung der Molekülart I bei der Druckerniedrigung von  $2750$  bis  $0 \text{ kg/cm}^2$  auftritt. Es ergeben sich folgende Volumenänderungen in  $0,001 \text{ cm}^3$  pro  $1 \text{ g}$  Wasser:

	$-20^\circ$	$-10^\circ$	$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$
$p = 1$	—	—	22	16	11	8	6
$p = 1$	—	27	20	14	9	6	4
500	—	20	14	9	6	4	2
1000	—	13	8	5	3	2	
1500	—	9	5	3	2		
2000	8	6	3,5	2			
2500	6	4	2,8				

Dieses Verfahren ist umständlicher, als das S. 2 angegebene, daher wurde zur genaueren Ermittlung der  $\Delta v$ -Werte das auf S. 2 angegebene benutzt.

#### Der Polymerisationsgrad der Molekülart I.

Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Umwandlung der Molekülart I in andere unbekannten Molekulargewichts lautet:





Es kann gezeigt werden, daß die Fälle  $n_2 = n_4$  und  $n_2 < n_4$  nicht zulässig sind, daß also nur die Fälle  $n_2 > n_4$  zulässig sind. Man kann für die Wassermoleküle, in die sich die Molekülart I spaltet,  $n_4 = 1, 2, 3$  usw. setzen und würde dementsprechend für  $n_2$  eine Reihe von Werten finden, von denen einer dem wahren Molekulargewicht der Molekülart I entspricht. Für  $n_4 = 1$  bis 5 sind die betreffenden Richtungen aufgeführt.

Wenn die Molekülart I ein Molekulargewicht hat, das gleich dem mittleren Molekulargewicht der anderen Molekülarten ist, so gelten für die Konzentration  $c$  der Molekülart I die Gleichungen:

$$\frac{c}{1-c} = K \quad \text{und} \quad \frac{d \ln K}{d p} = - \frac{\Delta v}{1000 R T},$$

wo  $\Delta v$  die Volumenänderung bei der Umwandlung von 18 g der Molekülart I in die anderen bezeichnet. Nun ergibt sich aber, daß die linke Seite der Gleichung 5—8 mal größer ist als die rechte, daher ist die Isomerie der Molekülart I mit den anderen ausgeschlossen. Die Polymerie der anderen Molekülarten gegenüber der Molekülart I:

$$\frac{c^n}{1-c} = K \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln \frac{c^n}{1-c}}{d p} = - \frac{n \Delta v}{1000 R T}$$

kommt aber deshalb nicht in Frage, weil sie, wie die Rechnung zeigt, ein negatives  $n$  bedingte.

Es bleibt also für die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung nur die Gleichung:

$$\frac{c}{(1-c)^n} = K \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln \frac{c}{(1-c)^n}}{d p} = - \frac{n \Delta v}{1000 R T}$$

übrig. Aus dieser Gleichung kann der Polymerisationsfaktor der Molekülart I berechnet werden. Wenn die Werte von  $c$  für zwei Drucke  $p_1$  und  $p_2$  bekannt sind, so ergibt sich:

$$\ln c_{p_2} - n \ln(1 - c_{p_2}) - \ln c_{p_1} + n \ln(1 - c_{p_1}) = - \frac{n \Delta v}{1000 R T} (p_2 - p_1)$$

und

$$n = \frac{\log c_{p_1} - \log c_{p_2}}{\log(1 - c_{p_1}) - \log(1 - c_{p_2}) + \frac{\Delta v}{1000 R T} 0,434 (p_2 - p_1)}.$$

Zur Ermittlung der Volumendifferenzen, das wahre Wasservolumen minus dem Volumen ohne Molekülart I, wurden aus dem Volumen bei 65°, 70°, 75° und 80° der Isobaren von BRIDGMAN

nach der Methode der kleinsten Quadrate Gerade berechnet, aus denen die Volumen für tiefere Temperaturen extrapoliert wurden. Die Differenzen der wahren Volumen  $v$  und der extrapolierten  $v_{ex}$  sind jene gesuchten Volumendifferenzen. Dividiert man diese Werte  $v - v_{ex}$  durch 0,140, so erhält man die Konzentration  $c$  der Molekülart I für einen Druck bei verschiedenen Temperaturen, aus denen die  $n$ -Werte berechnet wurden. In den folgenden Tabellen sind diese aus den Angaben von BRIDGMAN und AMAGAT von Herrn Dr. VESZI berechneten Werte zusammengestellt.

Die Fehler der Extrapolation wirken stark auf die  $c$ -Werte und eine kleine Änderung des  $c$ -Wertes ist von großem Einfluß auf den  $n$ -Wert. Daher schwanken die  $n$ -Werte erheblich, ihr Mittel ergibt sich zu 9. Die Formel der Molekülart I wäre also  $(\text{H}_2\text{O})_9$ , wenn sie sich im Molekül der Formel  $\text{H}_2\text{O}$  spaltet, oder, wenn  $n_4 = 1$ ,  $n_2 = 9$ . Wenn aber  $n_4$  zu 2, 3, 4 oder 5 angenommen wird, so ergeben sich  $n_2$ -Werte, die für  $n_4 = 4$  oder 5 in der Hälfte der Fälle kleiner als  $n_4$  sind, der aber  $n_2 > n_4$  sein muß, so sind diese Annahmen nicht zulässig.

Die Annahme  $n_4 = 3$  bedingt die kleinste Streuung der  $n_2$ -Werte (siehe Tabelle 1), daher ist sie den anderen vorzuziehen. Dann ergibt sich für die Molekülart I die Formel  $(\text{H}_2\text{O})_6$  und eine Spaltung in  $2(\text{H}_2\text{O})_3$ , der Hauptmolekülart des Wassers.

Über das Molekulargewicht der anderen Molekülarten im Wasser bei tieferen Temperaturen, welche die Eisarten III, V und VI bilden, kann man auf Grund der WALDEN'schen Schmelzwärmenregel nur vermuten, daß ihnen die Formel  $(\text{H}_2\text{O})_3$  zukommt<sup>1)</sup>, daß sie also unter sich isomer sind.

In der Tab. 1 sind angegeben die Werte  $(v - v_{ex}) \cdot 10^4$ , berechnet aus den von BRIDGMAN bestimmten Volumen des Wassers; aus diesen sind die Konzentrationen der Molekülart I im Wasser, die  $c$ -Werte, berechnet und aus ihnen schließlich die  $n$ -Werte. In der Tab. 2 sind die entsprechenden Werte aus den Volumen des Wassers nach AMAGAT abgeleitet. Obwohl AMAGAT die Volumen auf fünf Stellen, während BRIDGMAN sie nur auf vier Stellen angegeben hat, so schwanken die aus AMAGAT's Volumen berechneten  $n$ -Werte stärker als die aus BRIDGMAN's berechneten, weil die größere Genauigkeit der Volumen von AMAGAT durch die fünfmal kleineren Druckintervalle wettgemacht wird.

<sup>1)</sup> Z. phys. Chem. 83 (1913), 291.



Tabelle 1.  
( $v - v_{\infty}$ ) · 10<sup>4</sup>. BRIDGMAN.

$t/p$	1	500	1000	1500	2000	2500 kg/cm <sup>2</sup>
- 10°	283	203	183	134	90	74
0°	205	140	109	78	59	55
10°	145	100	80	57	44	42
20°	98	66	55	39	30	30
30°	62	39	34	24	19	
40°	35	20	18	12	10	11

c

$t/p$	1	500	1000	1500	2000	2500 kg/cm <sup>2</sup>
- 10°	0,2021	0,1450	0,1307	0,0957	0,0643	0,0529
0°	0,1464	0,1000	0,0779	0,0557	0,0421	0,0393
10°	0,1035	0,0714	0,0571	0,0407	0,0314	0,0300
20°	0,0700	0,0471	0,0393	0,0279	0,0214	0,0214
30°	0,0443	0,0279	0,0243	0,0171	0,0136	
40°	0,0250	0,0143	0,0128	0,0071	0,0071	0,0080

 $n_4 = 1$ 

$t/p$	1—500	500—1000	1000—1500	1500—2000	Mittel	
- 10°		2	18	16	10	
0°		8	16	7	8	
10°	19	6	9	6	10	
20°	14	4	8	6	8	8,5
30°	14	3	8	5	7	
40°	15	2	9	4	8	
Mittel	15	4	10	7		

9

 $n_4 = 2$ 

$t/p$	1—500	500—1000	1000—1500	1500—2000	Mittel
- 10°	14	2	8	9	8,2
0°	13	5	7	6	7,7
10°	10	5	7	5	6,8
20°	10	4	7	5	6,2
30°	11	3	8	4	6,5

7,0

 $n_4 = 3$ 

- 10°	9	2	7	8	6,5
0°	10	5	7	5	6,7
10°	9	4	7	5	6,2
20°	9	4	7	5	6,2
30°	10	3	7	5	6,2

6,3

Tabelle 2.  
( $v - v_{ex}$ ) · 10<sup>5</sup>. AMAGAT.

$t/p$	1	300	400	500	600	700	800	900	1000 Atm.
0°	2837	2438	2279	2117	2002	1872	1784	1659	
10°	2139	1861	1742	1620	1535	1440	1378	1280	
20°	1576	1389	1301	1209	1148	1075	1030	959	905
30°	1121	997	936	867	828	774	747	686	645
40°	744	677	636	589	561	523	503	468	437
50°	457	425	403	370	352	330	319	290	270

$n$

$t/p$	1-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900	900-1000	Mittel	
10°	15			14	20	7	23		16	
20°	8	19	22	9	14	6	14	9	13	
30°	5	12	16	6	11	5	14	9	10	11
40°	4	8	12	6	10	4	12	8	8	
50°	3	6	12	6	8	8	8	9	7	
Mittel	7	11	15	8	12	7	14	9		

10

### Die Umwandlungswärme der Molekülart I.

Zur Berechnung dieser Umwandlungswärmen bieten sich zwei Wege, aus der Änderung des Logarithmus ihrer Gleichgewichtskonstanten und aus der Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers von der Temperatur.

Beide brauchen nicht zu demselben Werte zu führen, denn außer der Spaltung der Molekülart I bei wachsender Temperatur können sich noch andere Reaktionen bilden, welche die spezifische Wärme des Wassers beeinflussen. In der Änderung des Wärmeinhaltes des Wassers mit der Temperatur müssen die Wärmen aller Reaktionen enthalten sein, während die auf dem ersten Wege berechnete Wärme nur die Umwandlungswärme der Molekülart I ergibt.

In der Formel  $\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{n U}{R T^2}$  setzen wir  $U = q$ , da sie auf konstantes Volumen angewandt werden soll. In Analogie mit der Entwicklung auf S. 7 darf geschrieben werden, wenn  $n_4 = 1$  und  $n_2 = n = 9$

$$\log c_{T_2} - n \log(1 - c_{T_2}) - [\log c_{T_1} - n \log(1 - c_{T_1})] = - 0,434 \frac{n q}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}.$$

Berechnet man aus den  $c$ -Werten der Tabelle 1 für  $p = 1$  und folgende Temperaturen die Werte  $nq$ , so erhält man

	- 10° und 0°	0° und 10°	10° und 20°	20° und 30°
$n_2 = 9; n_4 = 1 \dots$	13100	12000	11800	12300
$n_2 = 6; n_4 = 3 \dots$	19400	20400	22800	28700 calpro Mol.



### Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers von der Temperatur.

Die Isobare der spezifischen Wärmen, bestimmt von BARNES oder CALLENDAR (LANDOLT-BÖRNSTEIN's Tabellen), ist in Fig. 3 dargestellt. Bei  $40^{\circ}$  liegt das Minimum der spezifischen Wärme des Wassers. Die Bestimmungen zwischen  $100$  und  $70^{\circ}$  liegen fast auf einer Geraden. Verlängert man diese, so ergibt sich bei  $0^{\circ}$  die spezifische Wärme zu  $0,992$  für ein Gramm Wasser ohne die Molekularart I. Das Flächenstück  $a c b$  zwischen der Kurve und der Geraden bis  $0^{\circ}$  ist gleich der Wärme der im Wasser sich zwischen  $0^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  abspielenden Reaktionen. Dieses Flächenstück ist gleich  $0,230$  cal, und da im Wasser bei  $0^{\circ}$  und bei  $p = 1$   $0,15$  des Wassers in Form der Molekularart I vorhanden ist, so würde die Umwandlungswärme der Molekularart I nur  $1,5$  cal pro  $1$  g betragen.

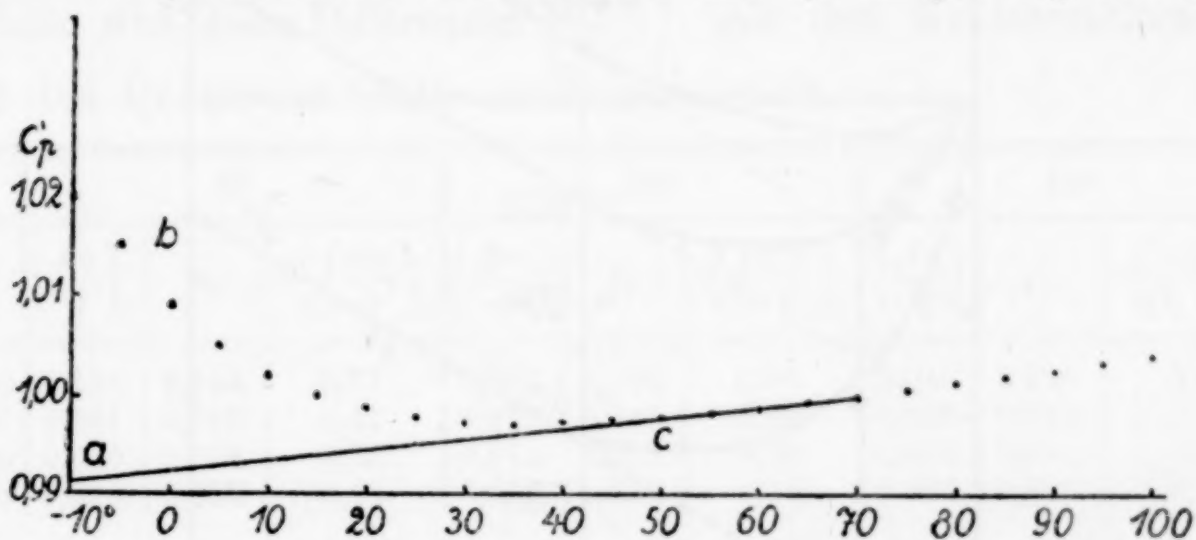


Fig. 3.

Berechnet man in derselben Weise für folgende Temperaturen aus den Flächenstücken von  $40^{\circ}$  bis zur betreffenden Temperatur die Wärmen der im Wasser sich abspielenden Reaktionen, so erhält man folgende Werte:

$0^{\circ}$	$10^{\circ}$	$20^{\circ}$	$30^{\circ}$
0,230	0,100	0,035	0,005 cal
0,15	0,12	0,08	0,06 des Wassers bestehen aus der Molekularart I
1,5	0,8	0,4	0,08 = Umwandlungswärme pro 1 g der Molekularart I.

Die Umwandlungswärme der Molekularart I ist also viel größer als die Summe der im Wasser zwischen  $0^{\circ}$  und  $40^{\circ}$  frei werdenden Reaktionswärmen. Es müssen daher im Wasser noch Reaktionen vor sich gehen, die bei Temperatursteigerung Wärme entwickeln, wodurch die Wärmeabsorption bei der Spaltung der Molekularart I fast kompensiert wird.

**Der Einfluß der Moleküllart I auf die Viscosität des Wassers  
in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur.**

In Fig. 4 ist der relative Einfluß des Druckes auf die Viscosität des Wassers (Kreise) und der auf die Ionenreibung in einer 0,1 n-NaCl-Lösung (Punkte) dargestellt.<sup>1)</sup> Innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen fallen beide bis  $p_1 = 700 \text{ kg/cm}^2$  zusammen.

Das Minimum der Viscosität auf ihren Isothermen ist eine Folge der Abnahme der Konzentration der Moleküllart I mit wachsendem Druck.

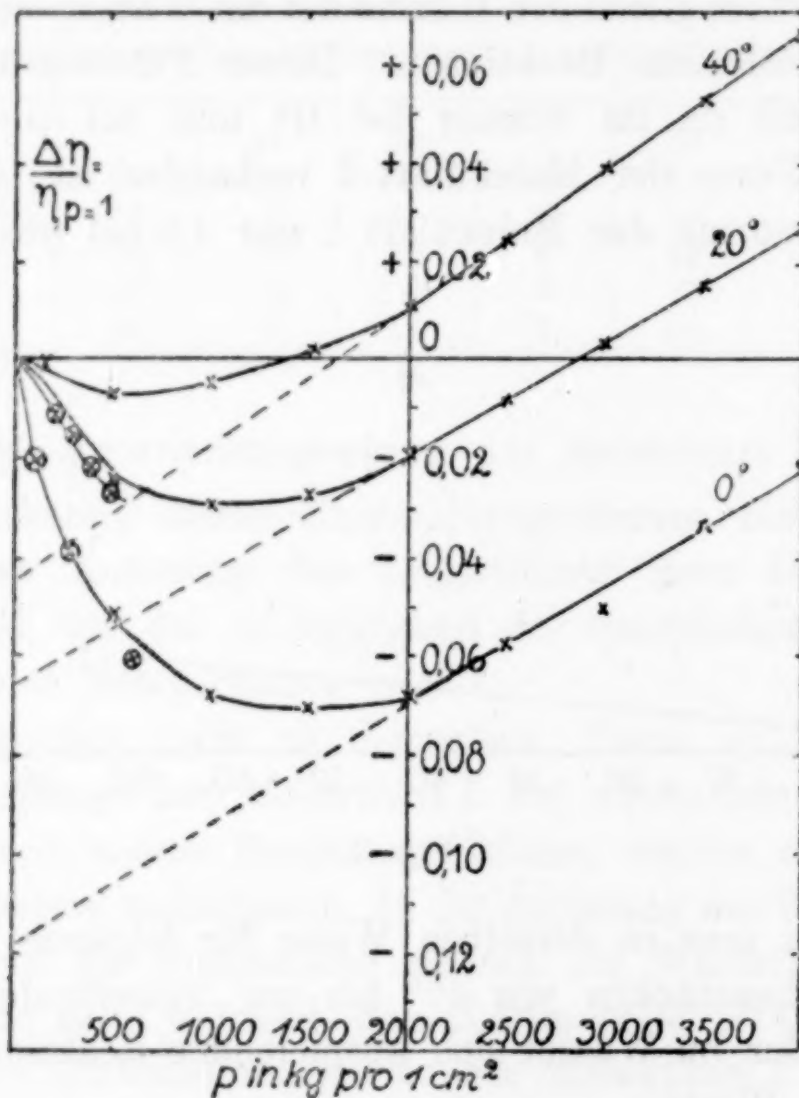


Fig. 4.

Zwischen 0 und 40° wird von 2200  $\text{kg/cm}^2$  der Druckeinfluß ein linearer, entsprechend dem Umstande, daß bei höheren Drucken das Wasser an der Moleküllart I sehr verarmt ist, wie sich aus den Isothermen von  $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T$  und aus der Tatsache ergibt, daß über 2400  $\text{kg/cm}^2$  nicht mehr das Eis I, sondern das Eis III aus dem Wasser kristallisiert.

<sup>1)</sup> Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, S. 147. Leipzig 1907.



Da mit wachsender Temperatur die Konzentration der Molekülart I abnimmt, so wird das Minimum der relativen Viscosität mit steigender Temperatur flacher und zu kleineren Drucken hin verschoben. Mit dem Verschwinden der Molekülart I zwischen 50° und 60°, worauf die Volumenisobare des Wassers deutet, wird auch das Minimum auf den Viscositätsisothermen verschwinden, und diese schon bei geringen Drucksteigerungen ansteigen.

Der Einfluß der Molekülart I auf die Viscosität des Wassers kann in folgender Weise ermittelt werden. Verlängert man den geraden Ast einer Isotherme (Fig. 4) nach kleineren Drucken hin, so geben die Differenzen der betreffenden Isothermen und Geraden den gesuchten Einfluß der Molekülart I auf  $\frac{\Delta\eta}{\eta}$ . In der folgenden

Tabelle sind diese Differenzen  $\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_I$  mit den Konzentrationen  $c_I$  und den Quotienten beider zusammengestellt.

	0°			20°			40°		
$p$	$\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_I$	$c_I$	$\frac{1}{c_I}\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_I$	$\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_I$	$c_I$	$\frac{1}{c_I}\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_I$	$\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_I$	$c_I$	$\frac{1}{c_I}\left(\frac{\Delta\eta}{\eta}\right)_I$
0	0,113	0,146	0,77	0,067	0,070	0,96	0,048	0,025	1,9
500	0,051	0,100	0,51	0,029	0,047	0,62	0,025	0,014	1,8
1000	0,025	0,078	0,32	0,014	0,039	0,36	0,014	0,013	1,1
1500	0,010	0,056	0,18	0,004	0,028	0,14	0,006	0,009	0,7

Eine Proportionalität zwischen dem Einfluß der Molekülart I auf die Viscosität und ihrer Konzentration ist nicht zu erwarten und besteht auch nicht.

#### Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers von der Temperatur.

Die Oberflächenspannung des Wassers nimmt zwischen 100° und 50° linear mit abnehmender Temperatur zu. Zwischen 50 und 0° wird die Zunahme durch Bildung der Molekülart I verlangsamt. Die Unterschiede zwischen den linear extrapolierten Oberflächenspannungen und den wirklich beobachteten, ergeben sich aus den Messungen von RAMSAY und SHIELDS sowie von VOLKMANN und von BRUNNER in Übereinstimmung, obwohl die absoluten Werte bis zu 3% voneinander differieren.

Die Molekülart I erniedrigt die Oberflächenspannung proportional ihrer Konzentration, wie aus den Werten  $\frac{\Delta\alpha}{c}$  der Tabelle zu ersehen ist. Was auch für andere Stoffe, deren Zusatz zum Wasser

die Oberflächenspannung erhöht, in dem entsprechenden Konzentrationsintervall zutrifft. Der Einfluß dieser Stoffe auf die Oberflächenspannung besteht aus zwei Stücken, dem wahren Einfluß des gelösten Stoffes und dem, den er durch Erhöhung des inneren Druckes auf die Konzentration der Molekülart I ausübt.

	0°	10°	20°	30°	40°
$\Delta\alpha$ RAMSAY . . .	1,65	1,20	0,80	0,52	0,30 mg/mm
$\Delta\alpha$ BRUNNER . .	—	1,20	0,80	0,50	—
$c$	0,1464	0,1035	0,0700	0,0443	0,0250
$\frac{\Delta\alpha}{c}$	11,3	11,6	11,4	11,5	12,0

**Die Abhängigkeit des Brechungsvermögens des Wassers  
von der Temperatur.**

Der Brechungsexponent des Wassers ändert sich ähnlich wie die Dichte mit der Temperatur. Nach PULFRICH<sup>1)</sup> liegt das Maximum des Brechungsexponenten bei  $-1,5^\circ$ . Das Brechungsvermögen, der Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot v$ , ist zwischen  $100^\circ$  und  $60^\circ$  von der Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig und wächst von  $50^\circ$  bis  $-10^\circ$ . Subtrahiert man diesen konstanten Wert von den für tiefere Temperaturen, so sind diese Differenzen nahezu proportional der Konzentration der Molekülart I bei der betreffenden Temperatur.

	$t^\circ$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot v$
KETTELER	100	0,206064
	90	60
	80	44
	70	60
	60	79
	50	100
	40	130
	30	174
	20	212
	10	266
PULFRICH	10	090
	0	344
	-10	575

$t^\circ$	-10°	0°	10°	20°	30°	40°
$\Delta \cdot 10^6$ . . . .	690	459	205	151	113	71
$c \cdot 10^4$ . . . .	2021	1464	1035	700	443	250
$\frac{\Delta}{c} \cdot 10^5$ . . .	341	314	199	215	255	284

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 34 (1888), 332.



In der vorstehenden Tabelle sind die Werte  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot v$  aus den von KETTELER<sup>1)</sup> aus seinen Beobachtungen zwischen 20° und 90° interpolierten  $n$ -Werten für das Licht der  $D$ -Linie berechnet und ebenso die aus den Angaben von PULFRICH zwischen 10° und -10°. Der Anschluß beider Versuchsreihen ist nicht recht befriedigend, wie aus dem Vergleich der beiden Werte bei 10° zu ersehen ist. Zwischen 100 und 60 schwanken die Werte um das Mittel 0,206061.

Von PULFRICH sind für Eis die Brechungsexponenten des Lichtes der  $D$ -Linie bei etwa -5° gemessen, aus diesen ergibt sich das Brechungsvermögen für den ordentlichen Strahl zu 0,2103 und für den außerordentlichen zu 0,2095. Das Brechungsvermögen des Eises ist also größer als das des Wassers, weil sich bei der Kristallisation die Konzentration der Molekülart I vergrößert. Subtrahiert man von jenen Werten den des Wassers ohne Molekülart I (das Mittel zwischen 60° und 100°), so ergeben sich 0,0042 und 0,0034. Diese Werte geben an, um wieviel das Brechungsvermögen wächst beim Übergange des Wassers ohne Molekülart I in die Molekülart I, wobei sie noch anisotrop wird. Diese Werte stimmen nahezu überein mit den Werten  $\frac{\Delta}{c}$ , welche die Zunahme des Brechungsvermögens beim ersten Vorgange angeben.

Auch die Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Temperatur bestätigt die Annahme, daß mit sinkender Temperatur von etwa 50° an die Konzentration der Molekülart I, welche das Eis I bildet, zunimmt.

Die Abhängigkeit des Volumens des Wassers von der Temperatur und dem Druck weist auf die Existenz einer Molekülart hin, die durch ihr großes Volumen ausgezeichnet ist, und welche das Raumgitter der Eisart I besetzt. Ihr Existenzgebiet liegt zwischen 50° und der Schmelzkurve des Eises sowie zwischen 0 und 2500 kg/cm<sup>2</sup>.

Das aus der Volumenfläche ermittelte Existenzgebiet der Molekülart I wird durch die Abhängigkeit der Zähigkeit und der Ionenreibung vom Druck und der Temperatur bestätigt.

Der Einfluß der Molekülart I auf die Oberflächenspannung und das Brechungsvermögen ist proportional ihrer Konzentration.

Die Konzentrationsbestimmung der Molekülart I ermöglicht ihre thermodynamisch begründete Molekulargewichtsbestimmung zu  $(\text{H}_2\text{O})_9$ , wenn sich diese Molekülart in  $9(\text{H}_2\text{O})$  spaltet und zu  $(\text{H}_2\text{O})_6$ , wenn sie sich in  $2(\text{H}_2\text{O})_3$  spaltet.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 33 (1888), 515.

Nach Abschluß dieser Arbeit wurden mir die Arbeiten von W. SUTHERLAND<sup>1)</sup> und J. DUCLAUX<sup>2)</sup> bekannt. SUTHERLAND nimmt an, daß das Wasser aus den Molekülararten  $(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $(\text{H}_2\text{O})_2$  besteht, berechnet ihre Konzentrationen und leitet dann die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Temperatur ab. DUCLAUX nimmt an, daß für die Konzentration der eisbildenden Molekülarart die Gleichung:

$$\frac{1}{c_{p_1}} \left( \frac{dc}{dT} \right)_{p_1} = \frac{1}{c_{p_2}} \left( \frac{dc}{dT} \right)_{p_2}$$

gilt, ohne diese Annahme zu stützen. Da ferner  $c_{p_2} = c_{p_1} + (p_2 - p_1) \frac{dc}{dp}$  ist, so erhält er eine Gleichung für  $\frac{1}{c_p} \frac{dc}{dp}$ , diesen Wert setzt er gleich dem für  $\frac{1}{c_p} \frac{dc}{dp}$  aus der hypsometrischen Formel berechneten  $\frac{M \Delta v}{1000 RT}$ , wo  $M$  das Molekulargewicht der eisbildenden Molekülarart ist. Es ergibt sich  $M = (\text{H}_2\text{O})_6$  bis  $(\text{H}_2\text{O})_9$ , wenn  $n_4 = 1$  angenommen wird. Der von DUCLAUX eingeschlagene Weg ist grundsätzlich von dem hier eingeschlagenen nicht verschieden, sehr verschieden aber in der Ausführung. DUCLAUX rechnete mit unsicher bekannten Quotienten, während hier mit integralen Werten, die sicherer bekannt sind, gerechnet wurde.

Da DUCLAUX' erste Hypothese zutrifft, wie aus den  $c$ -Werten der Tabelle 1 nachgeprüft werden kann, so ist auch sein Resultat von dem hier erhaltenen nicht wesentlich verschieden, auch er fand die eisbildende Molekülarart stark polymerisiert.

<sup>1)</sup> *Phil. Mag.* [5] 50 (1900), 460.

<sup>2)</sup> *Journ. chim. phys.* 10 (1912), 73.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1926.



## Die Gaslöslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von G. TAMMANN.

Die Änderung der Gaslöslichkeit  $l$  mit der Temperatur wird bestimmt durch die allgemeine Gleichung

$$\frac{d \ln l}{dT} = \frac{-u}{RT^2}. \quad (1)$$

Die Lösungswärmen  $u$  eines Mols Gas in der gesättigten Gaslösung sind aber nicht bekannt, und experimentell schwer zu fassen, sie können aber mit Hilfe der Gleichung (1) berechnet werden und dann verglichen werden mit den theoretisch abzuleitenden Lösungswärmen.

Wenn das gelöste Gas mit den Molekülen der Flüssigkeit, in der sich das Gas auflöst, keine neuen Molekülarten bildet, so ist die Lösungswärme des Gases gleich der Arbeit beim Übergange eines Mols des Gases aus dem Gasraum vom Partialdruck  $p$  in die Flüssigkeit auf den osmotischen des Gases in der Lösung  $P$ , also

$$u = RT \ln \frac{P}{p}. \quad (2)$$

Die Löslichkeit eines Gases  $l = \frac{x_a}{x_g}$  ist gleich dem Quotienten der Konzentrationen des Gases in der Flüssigkeit, dividiert durch die des Gases über der Flüssigkeit oder  $l = \frac{P}{p}$ .

Vergleicht man die Abhängigkeit der Löslichkeit des Gases von der Temperatur bei konstanter Konzentration des Gases über der Flüssigkeit, also bei konstantem Partialdruck des Gases, so ergibt die qualitative Prüfung der Folgerungen aus jenen beiden Gleichungen folgendes:

Nach dem Gesetz von HENRY ist  $l$  unabhängig vom Druck.

Wenn  $l > 1$ , so ist  $P > p$  und dementsprechend  $u > 0$ , wenn dagegen  $l < 1$ , so ist  $P < p$  und  $u < 0$ . Es muß also die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnehmen, wenn sie größer als 1 ist, und mit der Temperatur muß die Löslichkeit wachsen, wenn sie kleiner als 1 ist.

Nach Abschluß dieser Arbeit wurden mir die Arbeiten von W. SUTHERLAND<sup>1)</sup> und J. DUCLAUX<sup>2)</sup> bekannt. SUTHERLAND nimmt an, daß das Wasser aus den Molekülarten  $(\text{H}_2\text{O})_3$  und  $(\text{H}_2\text{O})_2$  besteht, berechnet ihre Konzentrationen und leitet dann die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Temperatur ab. DUCLAUX nimmt an, daß für die Konzentration der eisbildenden Molekülart die Gleichung:

$$\frac{1}{c_{p_1}} \left( \frac{dc}{dT} \right)_{p_1} = \frac{1}{c_{p_2}} \left( \frac{dc}{dT} \right)_{p_2}$$

gilt, ohne diese Annahme zu stützen. Da ferner  $c_{p_2} = c_{p_1} + (p_2 - p_1) \frac{dc}{dp}$  ist, so erhält er eine Gleichung für  $\frac{1}{c_p} \frac{dc}{dp}$ , diesen Wert setzt er gleich dem für  $\frac{1}{c_p} \frac{dc}{dp}$  aus der hypsometrischen Formel berechneten  $\frac{M \Delta v}{1000 RT}$ , wo  $M$  das Molekulargewicht der eisbildenden Molekülart ist. Es ergibt sich  $M = (\text{H}_2\text{O})_6$  bis  $(\text{H}_2\text{O})_9$ , wenn  $n_4 = 1$  angenommen wird. Der von DUCLAUX eingeschlagene Weg ist grundsätzlich von dem hier eingeschlagenen nicht verschieden, sehr verschieden aber in der Ausführung. DUCLAUX rechnete mit unsicher bekannten Quotienten, während hier mit integralen Werten, die sicherer bekannt sind, gerechnet wurde.

Da DUCLAUX' erste Hypothese zutrifft, wie aus den  $c$ -Werten der Tabelle 1 nachgeprüft werden kann, so ist auch sein Resultat von dem hier erhaltenen nicht wesentlich verschieden, auch er fand die eisbildende Molekülart stark polymerisiert.

<sup>1)</sup> *Phil. Mag.* [5] 50 (1900), 460.

<sup>2)</sup> *Journ. chim. phys.* 10 (1912), 73.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1926.



## Die Gaslöslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von G. TAMMANN.

Die Änderung der Gaslöslichkeit  $l$  mit der Temperatur wird bestimmt durch die allgemeine Gleichung

$$\frac{d \ln l}{dT} = \frac{-u}{RT^2}. \quad (1)$$

Die Lösungswärmen  $u$  eines Mols Gas in der gesättigten Gaslösung sind aber nicht bekannt, und experimentell schwer zu fassen, sie können aber mit Hilfe der Gleichung (1) berechnet werden und dann verglichen werden mit den theoretisch abzuleitenden Lösungswärmen.

Wenn das gelöste Gas mit den Molekülen der Flüssigkeit, in der sich das Gas auflöst, keine neuen Molekülarten bildet, so ist die Lösungswärme des Gases gleich der Arbeit beim Übergange eines Mols des Gases aus dem Gasraum vom Partialdruck  $p$  in die Flüssigkeit auf den osmotischen des Gases in der Lösung  $P$ , also

$$u = RT \ln \frac{P}{p}. \quad (2)$$

Die Löslichkeit eines Gases  $l = \frac{x_a}{x_g}$  ist gleich dem Quotienten der Konzentrationen des Gases in der Flüssigkeit, dividiert durch die des Gases über der Flüssigkeit oder  $l = \frac{P}{p}$ .

Vergleicht man die Abhängigkeit der Löslichkeit des Gases von der Temperatur bei konstanter Konzentration des Gases über der Flüssigkeit, also bei konstantem Partialdruck des Gases, so ergibt die qualitative Prüfung der Folgerungen aus jenen beiden Gleichungen folgendes:

Nach dem Gesetz von HENRY ist  $l$  unabhängig vom Druck.

Wenn  $l > 1$ , so ist  $P > p$  und dementsprechend  $u > 0$ , wenn dagegen  $l < 1$ , so ist  $P < p$  und  $u < 0$ . Es muß also die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnehmen, wenn sie größer als 1 ist, und mit der Temperatur muß die Löslichkeit wachsen, wenn sie kleiner als 1 ist.

Nach G. JUST<sup>1)</sup> ist die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in etwa 42 Flüssigkeiten bei 15° und 25° größer als 1 und dementsprechend  $\frac{dl}{dt} < 0$ . Nur beim H<sub>2</sub>O und CS<sub>2</sub> ist, obwohl  $\frac{dl}{dt} < 0$ ,  $l < 1$ . Die Löslichkeit von H<sub>2</sub> ist in 13 Flüssigkeiten kleiner als 1, und wie zu erwarten:  $\frac{dl}{dt} > 0$ . Nur beim Wasser und Anilin ist  $\frac{dl}{dt} < 0$ , obwohl  $l < 1$ . Die Löslichkeit des N<sub>2</sub> und CO in 14 Flüssigkeiten ist ebenfalls kleiner als 1 und dementsprechend  $\frac{dl}{dt} > 0$ . Nur im Wasser ist  $\frac{d\eta}{dt} < 0$ , obwohl  $l < 1$  ist. Das  $dl/dt$  für Wasser hat also einen ganz abweichenden Wert, auf den noch später näher eingegangen wird.

In der Gleichung (2) kann an Stelle von  $P/p$ ,  $l$  gesetzt werden, verbindet man dann die Gleichungen (1) und (2), so ergibt sich die einfache Beziehung:

$$\frac{1}{\log l} \frac{d \log l}{dT} = - \frac{1}{T}. \quad (3)$$

In integrierter Form ist:

$$l = a e^{\frac{b}{T}},$$

wo  $a$  und  $b$  konstante Werte sind.

Die Prüfung der Gleichung (3) an der Erfahrung führt zu folgenden Resultaten.

Tabelle 1.

	$\frac{1}{\log l} \frac{d \log l}{dT} \cdot 10^5$			
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Amylalkohol . . .	292	132	53	-1760 ± 80
Äthylalkohol . . .	290	231	126	-1360 ± 140
Methylalkohol . . .	394	491	794	-1270 ± 50
Amylacetat . . .	312	209	195	-1090 ± 650
Äthylacetat . . .	538	325	560	
Isobutylacetat . . .	420	218	300	- 730
Benzol . . . . .	510	363	419	-1180 ± 160
Xylol . . . . .	348	254	241	
Toluol . . . . .	341	383	430	-1170 ± 20
Nitrobenzol . . .	292	202	237	-1520 ± 140
Anilin . . . . .	—	155	394	-4100 ± 800
CS <sub>2</sub> . . . . .	660	708	197	
Essigsäure . . .	182	172	166	-1120 ± 30
Aceton . . . . .	630	556	584	-1130
Chloroform . . .	—	500	361	-1100 ± 20
Mittel . . . . .	377	327	331	

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{295} = 339 \cdot 10^{-5}.$$

<sup>1)</sup> Z. phys. Chem. 37 (1901), 342.



Von G. JUST ist die Löslichkeit von  $H_2$ ,  $N_2$  und  $CO$  in etwa 15 Flüssigkeiten bei  $20^\circ$  und  $25^\circ$  bestimmt worden. Aus diesen Werten wurden die in der Tabelle 1 zusammengestellten Werte der linken Seite der Gleichung (3) berechnet und mit dem Werte

$$-\frac{1}{T} = -\frac{1}{295} = -0,00339$$

verglichen.

Der Einfluß der Fehler in der Bestimmung von  $l$  auf den berechneten Quotienten ist sehr groß. Ein Fehler von  $\pm 1\%$  von  $l$  bedingt Fehler von  $30\text{--}50\%$  der Quotienten, und Fehler von  $\pm 0,1\%$  von  $l$  Fehler von  $4\text{--}7\%$ .

Wenn auch im einzelnen Falle eine Übereinstimmung der berechneten mit den theoretischen nicht zu erwarten ist, so müßte doch, falls die Lösungswärme eines Gases in seiner gesättigten Lösung durch die Expansionsarbeit der Gleichung (2) bestimmt ist, das Mittel der berechneten Werte mit dem theoretischen übereinstimmen.

Für die Mittel der drei Reihen und noch besser für das Gesamtmittel aus allen Versuchen  $-0,00345$  besteht eine Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Doch darf man daraufhin noch nicht sagen, daß die theoretische Beziehung für die betreffenden Lösungspaare genau zutrifft. Sie trifft nur innerhalb der relativ großen Messungsfehler zu. Es wäre aber wohl möglich, daß beispielweise beim Amylalkohol oder beim Aceton wirkliche Abweichungen vom theoretischen Werte vorliegen, denn beim Amylalkohol sind die gefundenen Werte für alle drei Gase zu klein und beim Aceton für alle drei Gase zu groß.

Die Bedeutung der Gleichung (3) ist wohl darin zu sehen, daß sie ermöglicht, sehr kleine Wärmetönungen  $q$  zu erkennen, die neben der Auflösungsarbeit bei der Auflösung auftreten. Vervollständigt würde die Gleichung (3) lauten:

$$\frac{d \ln l}{dT} = -\frac{\ln l}{T} - \frac{q}{RT^2}. \quad (4)$$

Daß solche Wärmetönungen,  $q$ , auftreten können, lehrt die Abhängigkeit der Löslichkeit des  $CO_2$  in vielen Flüssigkeiten von der Temperatur. In der Tabelle 1 sind auch für  $CO_2$  die Werte

$\frac{1}{\log l} \frac{d \log l}{dT} \cdot 10^5$  verzeichnet, welche 2—5fach so groß sind, als der theoretische Wert. Der Wert für  $CO_2$  in Anilin ist, wie zu

erwarten, viel größer als für die anderen Flüssigkeiten. In der Regel ist der berechnete Wert 2—3 mal so groß wie der theoretische. Zu der Wärmeentwicklung bei der Arbeitsleistung gegen den osmotischen Druck des  $\text{CO}_2$  kommt noch eine andere Wärmeentwicklung, welche von derselben Größenordnung ist, wie jene.

Auch für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Radiumemanation in verschiedenen Flüssigkeiten<sup>1)</sup> ergeben sich für  $\frac{1}{\log l} \frac{d \log l}{dT}$  Werte, die im allgemeinen größer sind als der theoretische Wert. Die Löslichkeit ist hier größer als 1 und dementsprechend  $\frac{dl}{dT} < 0$ , nur beim Wasser ist  $l < 1$ , und doch  $\frac{dl}{dT} < 0$ , wie für alle Gase mit Ausnahme von Helium und Neon.

Tabelle 2.

	Grad	$\frac{1}{\log l} \frac{d \log l}{dT} \cdot 10^4$
Toluol . . . . .	von $-10-60$	$-71 \pm 8$
Aceton . . . . .	„ $-20-40$	$-77 \pm 13$
Schwefelkohlenstoff . .	„ $-15-40$	$-56 \pm 13$
Äthylalkohol . . . . .	„ $-18-50$	$-76 \pm 4$
Hexan . . . . .	„ $-15-30$	$-66 \pm 9$

Die theoretischen Werte sind bei  $-20^\circ$   $39 \cdot 10^4$  und bei  $50^\circ$   $31 \cdot 10^4$ . Die gefundenen Werte sind also fast doppelt so groß.

Bei anderen Flüssigkeiten nehmen mit wachsender Temperatur die berechneten Werte  $\frac{1}{\log l} \frac{d \log l}{dT} \cdot 10^4$  stark ab, so daß sie bei  $30-50^\circ$  innerhalb der Fehlergrenzen sich vom theoretischen Wert nicht unterscheiden.

Tabelle 3.

	$\frac{1}{\log l} \frac{d \log l}{dT} \cdot 10^4$				
	$-12,5^\circ$	$2,5^\circ$	$22,5^\circ$	$35^\circ$	$55^\circ$
Chloroform . . .	$-66$	$-54$	$-40$	$-25$	
Äthylacetat . . .	$-64$	$-70$	$-59$	$-51$	$-39$
Äthyläther . . .	$-61$	$-51$	$-42$	$-34$	

<sup>1)</sup> E. RAMSTEDT, *Le Radium* 8 (1911), 253. Benutzt wurden die in der *Z. phys. Chem.* 95 (1920), 263 f. angegebenen Werte.



### Die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit im Wasser von der Temperatur.

Die Löslichkeit der Gase, ausgenommen Helium und Neon, im Wasser nimmt, auch wenn  $l < 1$ , mit der Temperatur zunächst ab, erreicht dann bei einigen Gasen zwischen  $50-100^\circ$  ein Minimum, wie beim  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  und  $NO$ <sup>1)</sup>, und wächst dann mit der Temperatur an. Dieses Anwachsen der Löslichkeit mit der Temperatur muß bei allen Gasen bei erhöhter Temperatur eintreten, da bei der kritischen Temperatur der Lösung  $l = 1$  wird. Es wäre möglich, daß über  $100^\circ$  allen Gasen in Wasser eine normale Löslichkeitsänderung mit der Temperatur zukommt, nachdem oberhalb  $100^\circ$  ihre Löslichkeit kleiner als 1 geworden ist, daß also  $l < 1$  und  $\frac{d \ln l}{dT} > 1$  ist.

Zwischen  $0$  und  $50^\circ$  wächst nur bei zwei Gasen die Löslichkeit mit der Temperatur, nämlich beim Helium und beim Neon, beim Argon, Krypton und Xenon nimmt sie mit wachsender Temperatur ab.

V. ANTROPOFF<sup>2)</sup> hat die auf 1 g Wasser bezogenen Absorptionskoeffizienten  $\beta$  dieser Gase angegeben. Berechnet man aus diesen die Löslichkeiten  $l = \beta(1 + \alpha t)\delta_t$ , wo  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten der Gase und  $\delta_t$  die Dichte des Wassers bei  $t^\circ$  angibt, so erhält man für  $\frac{1}{\log l} \frac{d \log l}{dT}$  folgende Werte:

Tabelle 4.

$t$	$5^\circ$	$15^\circ$	$25^\circ$	$35^\circ$	$45^\circ$	Mittel
Helium . . .	0,0012	0,0009	0,0009	0,0011	0,0017	0,0012
Neon . . .	0,0016	0,0062	0,0018	0,009	0,012	0,0062

Der theoretische Wert  $1/T$  beträgt bei  $5^\circ$  0,0036 und bei  $45^\circ$  0,0031. Innerhalb der relativ großen Fehlergrenzen widersprechen die berechneten Werte nicht dem theoretischen Wert.

Der Unterschied in der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur beim Helium und Neon einerseits und beim Argon, Krypton, Xenon und der Radiumemanation andererseits kann darauf

<sup>1)</sup> Berechnet man aus den Absorptionskoeffizienten der Gase nach WINKLER die  $l$ -Werte durch Multiplikation mit  $(1 + 0,00366 t)$ , so ergibt sich das Minimum von  $l$  für  $H_2$  bei  $40^\circ$  für  $N_2$  bei  $70-80^\circ$ , für  $O_2$  bei  $80-90^\circ$  und für  $C_2H_6$  bei  $90-100^\circ$ .

<sup>2)</sup> Z. Elektrochem. 25 (1919), 296.

zurückgeführt werden, daß die beiden Gase Argon und Krypton Gashydrate bilden<sup>1)</sup>, während Helium und Neon keine bilden, oder ihre Gashydrate sehr viel größere Dissoziationsdrucke besitzen. Die normale Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur ist ein Anzeichen dafür, daß die Attraktionskräfte des betreffenden Gas-moleküls zur Molekülart I des Wassers und den anderen im Wasser vorhandenen Molekülarten gleich oder null sind.

Wenn dagegen diese Attraktionskräfte verschieden sind, und die zur Molekülart I größer ist als die zu den anderen, was auf die Bildung der Moleküle von Gashydraten deutet, so kann die Löslichkeit des Gases in Abhängigkeit von der Temperatur ein Minimum haben. Auch wenn der Einfluß der Molekülart I auf die Löslichkeit zweier Gase dieselbe Funktion der Temperatur ist, ihre Werte also bei verschiedenen Temperaturen in demselben Verhältnis zueinander stehen, wird dieses Minimum nicht bei derselben Temperatur liegen, sondern diese wird wachsen mit dem die Löslichkeit erhöhenden Einfluß der Molekülart I.

Der mit der Temperatur abnehmenden Löslichkeit eines Gases in Wasser entspricht eine Wärmeentwicklung bei der Auflösung des Gases in seiner gesättigten Lösung, die hervorgerufen wird durch die Bildung von Molekülen der Gashydrate.

Die durch die Molekülart I bedingte Löslichkeitserhöhung muß mit der Konzentration des Gashydrates wachsen und ihr Temperaturkoeffizient mit der Bildungswärme des Gashydrates zunehmen, dadurch wird die Löslichkeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur von Gas zu Gas verschieden.

Wenn die Gleichung (4) zutrifft, so kann sie auch in der Form:

$$\frac{1}{\ln l} \frac{d \ln l}{dT} = -\frac{1}{T} - \frac{q}{\ln l} \cdot \frac{1}{RT^2} \quad (5)$$

geschrieben werden, und da für die Temperatur des Minimums der Löslichkeit  $\frac{d \ln l}{dT} = 0$  ist, so gilt für diese Temperatur:

$$q = 2,30 \log l \cdot T. \quad (6)$$

Die Löslichkeitserhöhung durch die Molekülart I sollte proportional der Konzentration dieser Molekülart sein. In Tabelle 5 ist gezeigt, daß das in der Tat zutrifft. Der Absorptionskoeffizient folgender Gase in Wasser nimmt zwischen 0° und 50° auf einer logarithmischen Kurve ab, von 60—100° aber linear mit der Tempe-

<sup>1)</sup> DE FORCRAND, *Compt. rend.* 176 (1923), 355.



ratur. Extrapoliert man geradlinig zu tieferen Temperaturen, so geben die Differenzen der Kurve des Absorptionskoeffizienten und der Werte auf der Geraden den Einfluß der Molekülart I auf den Absorptionskoeffizienten wieder. Durch Multiplikation mit  $(1+0,00366t)$  werden sie in den Einfluß auf die Löslichkeit  $\Delta l$  übergeführt. Diese Werte sollten proportional der Konzentration  $c$  der Molekülart I bei verschiedenen Temperaturen sein.

In Tabelle 5 sind für Gase, deren Löslichkeit von 0—100° bekannt ist, die Quotienten  $\Delta l/c$  angegeben. Diese Quotienten sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Temperatur. Beim  $N_2$  ist der Unterschied in den  $\Delta l$ -Werten nach BOHR und WINKLER deshalb so groß, weil die Neigung der Geraden oberhalb 50° verschieden ist. Ihre wahre Neigung wird zwischen den von BOHR und WINKLER angegebenen Werten liegen, worauf die Änderung der Werte  $\Delta l/c$  in Abhängigkeit von der Temperatur deutet.

Tabelle 5.

$t^\circ =$	0	10	20	30	40
$c =$	0,1464	0,1035	0,0700	0,0443	0,0250

$t^\circ$	O <sub>2</sub> WINKLER u. BOHR		N <sub>2</sub> BOHR		N <sub>2</sub> WINKLER	
	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$
0	289	0,197	138,8	0,095	137,8	0,094
10	185	0,178	99,1	0,096	91,8	0,089
20	130	0,185	68,6	0,098	61,4	0,088
30	82	0,185	42,2	0,095	41,1	0,093
40	54	0,216	20,8	0,083	24,4	0,098

$t^\circ$	H <sub>2</sub> BOHR		H <sub>2</sub> WINKLER		NO WINKLER	
	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$
0	16,5	0,0112	54,8	0,0374	566	0,387
10	8,1	0,0078	36,7	0,0355	304	0,294
20	6,3	0,0090	23,5	0,0336	216	0,308
30	4,7	0,0105	11,0	0,0248	145	0,328
40	0,5	0,0105	5,0	0,0202	95	0,380

$t^\circ$	CO WINKLER		CH <sub>4</sub> WINKLER		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> WINKLER	
	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$	$\Delta l \cdot 10^4$	$\Delta l/c$
0	204,7	0,140	354,3	0,242	731	0,499
10	138,5	0,136	227,8	0,220	477	0,461
20	91,1	0,130	146,8	0,210	253	0,455
30	59,7	0,135	95,9	0,216	129	0,366
40	37,3	0,149	58,3	0,233	86	0,344

Wenn die Lösungswärme eines Gases in seiner gesättigten Lösung gleich ist der Arbeit beim Übergange des Gases von seinem Partialdruck auf seinen osmotischen Druck in der gesättigten Lösung, so gelten die Gleichungen

$$l > 1 \quad \frac{1}{\ln l} \frac{d \ln l}{dT} = - \frac{1}{T}$$

$$l < 1 \quad \frac{1}{\ln l} \frac{d \ln l}{dT} = \frac{1}{T}.$$

Diese Gleichungen sind für viele Gase und Flüssigkeiten innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen erfüllt, für andere Lösungspaare treten Abweichungen auf, weil zu der Lösungswärme noch ein zweites Glied hinzukommt, welches der Bildungswärme einer neuen Molekülart entspricht.

Die Löslichkeit der Gase in Wasser hängt von der Temperatur in abnormer Weise ab, mit Ausnahme des Heliums und des Neons, weil die Gase in der Regel in ihren Lösungen Moleküle von Gashydraten mit der Molekülart I des Wassers bilden. Da die Konzentration dieser Molekülart mit der Temperatur abnimmt, so nimmt auch die Löslichkeit des Gases in Wasser mit steigender Temperatur bis zu einem Minimum ab, um dann entsprechend der Bedingung  $l < 1$  zu wachsen.

Der die Löslichkeit erhöhende Einfluß der Molekülart I des Wassers ist proportional ihrer Konzentration.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1925.



## Die Änderung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten durch Zusatz von schwererflüchtigen Stoffen.

Von G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text.

Durch Zusatz von schwererflüchtigen Stoffen zu Wasser wird das Minimum der Volumen wie durch die Wirkung eines äußeren Druckes zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Volumenänderung einer solchen Lösung mit der Temperatur bei  $p = 1$  vollzieht sich wie die des Wassers bei einem höheren äußeren Druck  $p$ . Auch hat die Lösung eine kleinere Kompressibilität als das Wasser. Ihre Kompressibilität ist gleich der des Wassers unter dem höheren äußeren Druck  $p$ ; und auch bezüglich ihrer spezifischen Wärme und Viscosität verhalten sich die Lösungen wie Wasser, das einem höheren äußeren Druck unterworfen ist.<sup>1)</sup>

Diese Änderungen der Eigenschaften des Wassers durch Zusatz des zu lösenden Stoffes können auf eine Änderung der molekularen Zusammensetzung des Wassers infolge der Erhöhung des inneren Druckes um  $\Delta K$  zurückgeführt werden. Der äußere Druck  $p$ , bei dem sich das Wasser wie eine Lösung von der Konzentration  $n$  verhält, ist gleich der Differenz der inneren Drucke der Lösung und des Wassers  $\Delta K$  unter gleichen äußeren Drucken. Die  $\Delta K$ -Werte sind in Übereinstimmung nach verschiedenen Methoden ermittelt worden. Im allgemeinen wächst  $\Delta K$  proportional mit der Konzentration. Beim äußeren Druck  $p = \Delta K$  hat das reine Wasser dieselbe molekulare Zusammensetzung wie das Wasser als Lösungsmittel unter dem äußeren Druck  $p = 0$ .

Wenn die Löslichkeit  $l$  eines Nichtelektrolyten durch die Molekülart I des Wassers proportional ihrer Konzentration  $c$  erhöht wird,  $l = \gamma c$ , so müßte sich aus der Abhängigkeit der Konzentration dieser Molekülart vom inneren oder äußeren Druck die Löslichkeitserniedrigung des Nichtelektrolyten berechnen lassen.

---

<sup>1)</sup> Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Leipzig, L. Voss 1907.

Für die Abhängigkeit der Konzentration  $c$  der Molekülart I vom äußeren Druck ergaben sich die in der Tabelle S. 23 angegebenen Werte. Berechnet man aus diesen die Werte  $\log c_{p_1} - \log c_{p_2}$  für je 500 kg/cm<sup>2</sup> Druckzuwachs, so findet man, daß diese innerhalb der Fehlergrenzen vom Druck bis zu Drucken von 2000 kg/cm<sup>2</sup> unabhängig sind.

$$\log c_{p_1} - \log c_{p_2}.$$

	0—500 kg/cm <sup>2</sup>	500—1000 kg/cm <sup>2</sup>	1000—1500 kg/cm <sup>2</sup>	1500—2000 kg/cm <sup>2</sup>	Mittel
0°	0,1626	0,1085	0,1456	0,1216	0,1346
10°	0,1604	0,0971	0,1470	0,1127	0,1293
20°	0,1721	0,0786	0,1488	0,1152	0,1287
30°	0,2008	0,0600	0,1527	0,0995	0,1282

Es gilt also  $\frac{d \log c}{d p} = - \text{const.}$  oder  $\frac{d \log c}{d \Delta K} = - \text{const.}$  und da  $\Delta K$  in der Regel proportional der Konzentration  $n$  des nicht flüchtigen Stoffes ist,  $\Delta K = \varepsilon n$ , so gilt auch:

$$\frac{d \log c}{d n} = - \text{const.} \quad \text{oder} \quad \frac{d \log l}{d n} = - \text{const.}$$

oder

$$\frac{d \log l}{d n} = - \lambda.$$

Die Integration ergibt:

$$\log l_0 - \log l = \lambda n, \quad (1)$$

wo  $l_0$  die Löslichkeit des Nichtelektrolyten in Wasser und  $l$  die in der Lösung bedeuten.

Empirisch fand SETSCHENOW<sup>1)</sup> diese Formel für die Löslichkeit der CO<sub>2</sub> in Salzlösungen, und H. v. EULER<sup>2)</sup> hat ausgesprochen, daß die Löslichkeitserniedrigung wahrscheinlich eine Folge der Binnendruckerhöhung ist. Er konnte zeigen, daß die Löslichkeitserniedrigung durch verschiedene Salze im allgemeinen der Volumenkontraktion bei der Bildung der Lösung folgt. Doch sind diese Kontraktionen, wie er hervorhebt, nicht proportional den  $\Delta K$ -Werten.

Seit den Arbeiten von SETSCHENOW hat sich das Versuchsmaterial über die Löslichkeit von Nichtelektrolyten, besonders von Gasen, sehr erheblich vermehrt. Die betreffenden Beobachter haben andere empirische Formeln zur Darstellung ihrer Resultate der

<sup>1)</sup> Z. f. phys. Chem. 8 (1891), 656.

<sup>2)</sup> Z. f. phys. Chem. 31 (1899), 360.



$t = 15^{\circ}$ ;  $H_2 + NaCl$ . STEINER.<sup>1)</sup>

$n$	$\lambda$	$l_{gef.}$	$l_{ber.}$	$\Delta$
0,000	—	0,01987	—	—
0,846	0,2314	0,01634	0,01623	0,7 ‰
2,106	0,2426	0,01192	0,01202	— 0,9
2,879	0,2471	0,00976	0,01000	— 2,5
4,949	0,2330	0,00628	0,00610	3,0
	0,2385			

 $CO_2 + KCl$ . GEFFCKEN.<sup>2)</sup>

0,000	—	1,0700	—	—
0,423	0,1857	0,9891	0,9918	0,3 ‰
1,058	0,1730	0,8910	0,8850	0,7
	0,1794			

 $N_2 + NaCl$ . BRAUN.<sup>3)</sup>

0,0000	—	0,01887	—	—
0,3589	0,5518	0,01548	0,01609	— 4,0 ‰
0,7171	0,4516	0,01365	0,01372	— 0,5
1,0938	0,4169	0,01196	0,01160	3,0
1,3904	0,4080	0,01070	0,01017	5,0
2,0051	0,3960	0,00855	0,00773	9,6
	0,4449			

 $N_2O + KCl$ . GEFFCKEN.<sup>4)</sup>

0,000	—	0,7784	—	—
0,558	0,2469	0,6782	0,6803	— 0,3 ‰
1,070	0,2361	0,6046	0,6012	0,5
	0,2415			

 $O_2 + NaCl$ .

0,000	—	0,03630	—	—
0,530	0,3272	0,03045	0,03087	— 0,4 ‰
1,020	0,3246	0,02601	0,02587	0,5
1,880	0,3449	0,01898	0,01944	— 2,4
	0,3322			

 Äthylacetat + NaCl. v. EULER.<sup>5)</sup>

0,00	—	0,825	—	—
0,25	0,4080	0,745	0,742	0,4 ‰
0,50	0,3957	0,677	0,667	1,5
1,00	0,4147	0,545	0,539	1,0
2,00	0,4826	0,315	0,352	— 10,0
	0,4253			

<sup>1)</sup> Dissertation, Straßburg 1894.

<sup>2)</sup> Z. f. phys. Chem. 49 (1904), 257.

<sup>3)</sup> Z. f. phys. Chem. 33 (1900), 721.

<sup>4)</sup> Z. f. phys. Chem. 49 (1904), 425.

<sup>5)</sup> Z. f. phys. Chem. 31 (1899), 360.

Formel von SETSCHENOW vorgezogen. Daher fragt es sich, ob nicht auch diese Formel die neueren Bestimmungen mit hinreichendem Anschluß wiedergibt. Frl. E. DENEKE hat geprüft, ob das zutrifft. Als Beispiel für diese Übereinstimmung sind für die untersuchten Nichtelektrolyte für je ein Salz in verschiedenen Konzentrationen die Löslichkeiten des Nichtelektrolyten  $l_{\text{gef.}}$  und  $l_{\text{ber.}}$  nach der Formel (1) bei  $15^\circ$  angegeben;  $n$  bezeichnet die Anzahl von Gramm-Mol Salz in 1000 g Wasser und  $\lambda$  die Konstante.

Im allgemeinen gibt die Formel (1) einen Anschluß an die Beobachtungen, der innerhalb der Fehlergrenze liegt. Unbefriedigend ist der Anschluß an die von BRAUN ausgeführten Bestimmungen der Löslichkeit von  $\text{N}_2$  in  $\text{NaCl}$ - und  $\text{BaCl}_2$ -Lösungen. Der befriedigende Anschluß der Formel (1) an die überhaupt bestimmten Löslichkeiten erstreckt sich bis zur Konzentration  $n = 2$ , bei höheren Konzentrationen ist in der Regel (in 11 von 14 Fällen) die gefundene Löslichkeit größer als die berechnete, der  $\lambda$ -Wert also für die konzentrierteren Lösungen zu groß.

Diese Abweichung hat ihren Grund in zwei Vernachlässigungen. An Stelle von  $\frac{c}{1-c}$  wurde  $c$  gesetzt. Bei  $15^\circ$ , auf welche Temperatur sich die Bestimmungen der Löslichkeit von Nichtelektrolyten beziehen, ist  $c = 0,12$  und nimmt bis etwa 0,06 bei  $\Delta K = 1500$  oder  $n = 2$  ab. In Wirklichkeit nehmen also die Werte  $\frac{c}{1-c}$  stärker mit wachsendem Druck ab als die  $c$ -Werte. Ferner wurde  $\Delta v$  als unabhängig vom Druck behandelt, während diese Differenz mit wachsendem Druck abnehmen wird. Beide Vernachlässigungen wirken dahin, daß die berechneten Differenzen  $l_0 - l$  bei größeren  $n$ -Werten zu groß ausfallen werden, die berechneten  $l$ -Werte also zu klein.

Wenn die Änderung des inneren Druckes durch Salzzusatz die Löslichkeit des Nichtelektrolyten verringert, so muß  $\lambda$  für verschiedene Salze proportional der Binnendruckerhöhung  $\frac{\Delta K}{n}$  pro Mol gelösten Salzes sein.

Zur Prüfung dieser Beziehung sind in folgender Tabelle die Mittel der  $\lambda$ -Werte, berechnet aus denen der einzelnen Salzkomponten zusammengestellt mit den Werten  $\frac{\Delta K}{n}$ , abgeleitet aus der Volumenisobare der betreffenden Salzlösungen.<sup>1)</sup> Für  $\text{LiCl}$  wurde

<sup>1)</sup> Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Leipzig, L. Voss 1907, Tabelle 88 und 89.



der Wert  $\frac{\Delta K}{n}$  aus der Kompressibilität der Lösung und für die mit einer Asteristik versehenen Werte aus der Temperaturerniedrigung des Volumenminimums der Lösung<sup>1)</sup> abgeleitet. Für jeden Nichtelektrolyten sind die Werte  $\frac{\lambda n}{\Delta K}$  in der Weise geordnet, daß die abweichenden Werte zum Schluß unter dem Strich besonders aufgeführt sind.

$$t = 15^{\circ}.$$

$l_0$		$\lambda$	$\frac{\Delta K}{n}$	$\frac{\lambda n}{\Delta K} \cdot 10^4$
Äthylacetat.				
0,825	KCl . . .	0,3700	530*	7,0
	NaCl . . .	0,4253	600	7,1
	MgSO <sub>4</sub> . .	0,9502	960	9,9
	KNO <sub>3</sub> . .	0,1378	800*	1,7
Wasserstoff.				
0,01987	KCl . . .	0,2192	530*	4,1
	NaCl . . .	0,2370	600	3,9
	LiCl . . .	0,1742	529	3,3
	Rohrzucker	0,3939	786	5,0
	CaCl <sub>2</sub> . .	0,4415	860*	5,6
	MgSO <sub>4</sub> . .	0,5090	960	5,3
	ZnSO <sub>4</sub> . .	0,5093	1040	4,9
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .	0,6256	1348	4,6
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . .	0,6391	1348	4,7
	KNO <sub>3</sub> . .	0,2019	800*	2,5
	NaNO <sub>3</sub> . .	0,2253	884	2,5
Kohlensäure.				
1,070	KCl . . .	0,1794	530	3,4
	KBr . . .	0,1593	500	3,1
	KJ . . .	0,1500	627	3,0
	KNO <sub>3</sub> . .	0,1243	800	1,5
Stickstoffoxydul.				
0,7784	KCl . . .	0,2415	530*	4,5
	KBr . . .	0,2220	500	4,4
	KJ . . .	0,2078	627	3,3
	LiCl . . .	0,2206	529	4,2
	HCl . . .	0,0465	300	1,5
Sauerstoff				
0,3630	NaCl . . .	0,3316	600	5,5
	KOH . . .	0,4459	672	6,6
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .	0,8409	1300*	6,5
	HCl . . .	0,1130	300	3,8
Stickstoff.				
0,01887	NaCl . . .	0,4449	600	7,4
	BaCl <sub>2</sub> . .	0,9120	1120	8,1

<sup>1)</sup> F. DREYER, Über die Temperatur der maximalen Dichte, St. Petersburg 1913.

Für die Lösungen von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  sind die Werte  $\frac{\lambda n}{\Delta K}$  zu klein. Die Gruppe  $\text{NO}_3$  ist bestrebt, mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und Äthylacetat lockere Verbindungen einzugehen. Für  $\text{HCl}$ -Lösungen ist die Löslichkeitserniedrigung des  $\text{N}_2\text{O}$  und des  $\text{O}_2$  zu klein, was ebenfalls auf die Bildung lockerer Verbindungen zurückgeführt werden kann.

Die Mittel der Werte  $\frac{n\lambda}{\Delta K} \cdot 10^4$  sind ungeachtet der verschiedenen Größe der Moleküle der verschiedenen Nichtelektrolyte von derselben Größenordnung, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

$\text{H}_2$	5,1	$\text{O}_2$	6,4
$\text{CO}_2$	3,2	$\text{N}_2$	8,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_3$	8,6		

Vor kurzem haben MANCHOT<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter die Löslichkeit des  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  in vielen Salzlösungen bei  $25^\circ$  bestimmt. Die Konzentrationen  $n$  der Lösungen änderten sie von 1—3 und sogar bis 5. Da diese Lösungen auch in erster Annäherung wegen ihres Salzgehaltes nicht mehr als Wasser unter einem höheren Druck betrachtet werden können, so ist auch der Anschluß der Gaslöslichkeiten an die theoretische Löslichkeitsisotherme schlechter als für verdünnte Lösungen, und für die  $\lambda$ -Werte in Abhängigkeit von  $\frac{\lambda n}{\Delta K}$  trifft die spezifische Natur des gelösten Salzes mehr hervor als bei verdünnten Lösungen. Im folgenden sind die  $\lambda$ -Werte für die verdünntesten der untersuchten Lösungen mit  $n = 1$ —2 zusammengestellt:

$$t = 25^\circ.$$

$\text{N}_2\text{O}$	$\lambda$	$\frac{\lambda n}{\Delta K} \cdot 10^4$	$\lambda \text{C}_2\text{H}_2$	$\frac{\lambda n}{\Delta K} \cdot 10^4$
$\text{KCl}$ . . . . .	0,089	1,6	0,081	1,5
$\text{KBr}$ . . . . .	0,079	1,6	0,072	1,4
$\text{BaCl}_2$ . . . . .	0,241	2,2	0,224	2,0
$\text{CaCl}_2$ . . . . .	0,202	2,4	0,195	2,0
$\text{K}_2\text{SO}_4$ . . . . .	0,284	2,2	0,264	2,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	0,341	2,5	0,312	2,3
$\text{MgSO}_4$ . . . . .	0,285	3,0	0,260	2,8
$\text{ZnSO}_4$ . . . . .	0,259	2,6	0,253	2,4
$\text{KNO}_3$ . . . . .	0,069	0,8	0,051	0,6
$\text{NaNO}_3$ . . . . .	0,088	1,0	0,070	0,8

Auch hier zeigen die Nitrate wieder zu kleine Löslichkeitserniedrigungen. Nach MANCHOT ist die Löslichkeit des  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen sogar größer als im Wasser und wächst mit

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 45.



steigendem Gehalt an  $\text{HNO}_3$  an. Das steht mit der zu geringen Löslichkeitserniedrigung der Nitrate (Wirkung des  $\text{NO}_3^-$ ) und der  $\text{HCl}$  (Wirkung des  $\text{H}^+$ ) im Einklang.

Mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration der Molekülart I im Wasser ab. Dementsprechend ist zu erwarten, daß auch die Löslichkeitserniedrigung von Nichtelektrolyten, deren Löslichkeit durch die Molekülart I erhöht wird, mit wachsender Temperatur abnehmen wird, und daß sie bei etwa  $50^\circ$  auf die Löslichkeitserniedrigung sinken wird, welche nur dem Einfluß des zugesetzten Salzes zuzuschreiben ist.

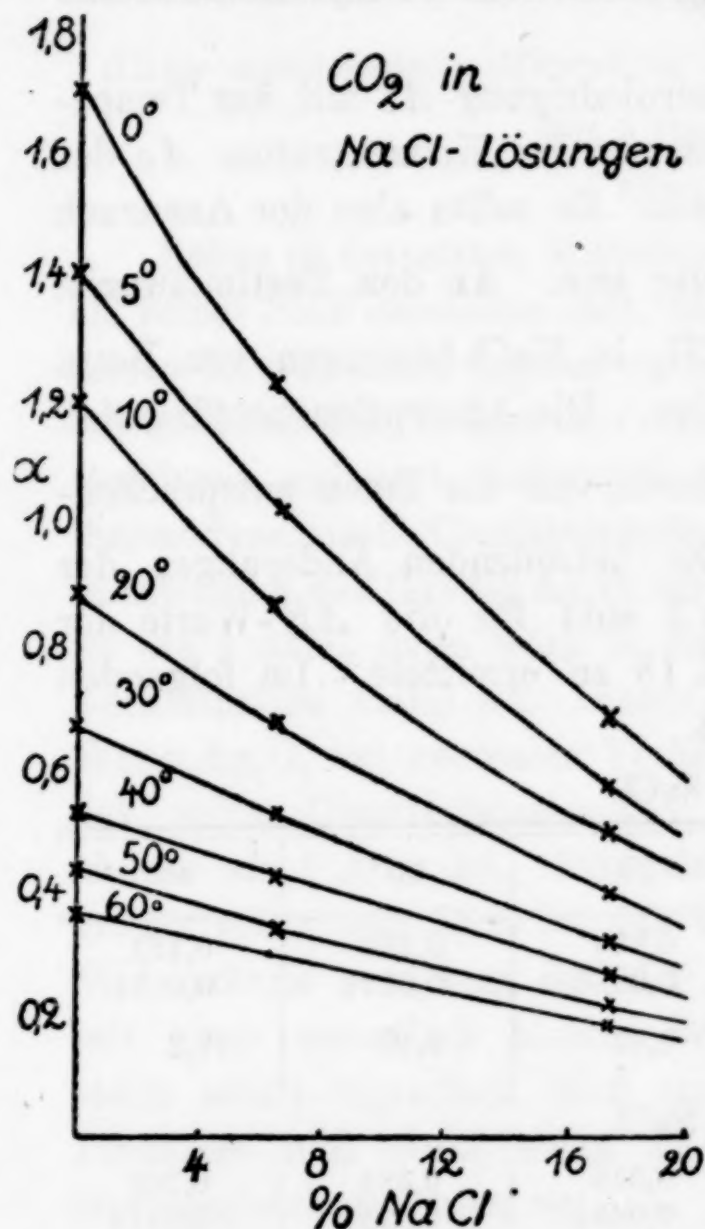


Fig. 1.

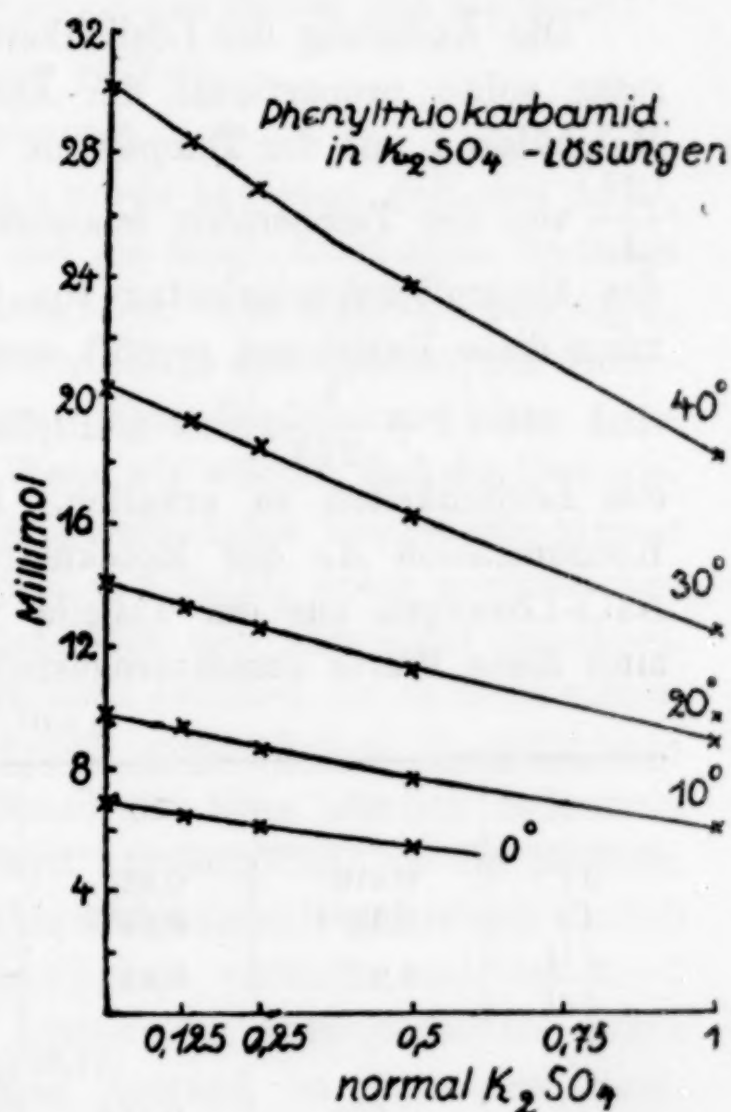


Fig. 2.

Der Unterschied in der Abhängigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze von der Temperatur für die beiden Fälle der Löslichkeitserhöhung und der Löslichkeitserniedrigung durch die Molekülart I wird durch Fig. 1 und 2 illustriert.

Die Absorptionskoeffizienten der  $\text{CO}_2$  in  $\text{NaCl}$ -Lösungen nach BOHR<sup>1)</sup> sind in Fig. 1 dargestellt. In Fig. 2 sind die Löslichkeiten des Phenylthioharnstoffs in  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösungen nach ROTHMUND<sup>2)</sup> wiedergegeben.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 68 (1899), 500.

<sup>2)</sup> Z. phys. Chem. 33 (1900), 411.

Die Löslichkeit der  $\text{CO}_2$  wird durch die Molekularart I erhöht, während die des Phenylthioharnstoffs durch die Molekularart I schwach erniedrigt wird. Dementsprechend nimmt die Löslichkeit der  $\text{CO}_2$  mit steigender Temperatur ab, und der Konzentrationseinfluß des Salzes ist bei tieferen Temperaturen größer als bei höheren, während die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffs mit der Temperatur zunimmt und für den Konzentrationseinfluß in Abhängigkeit von der Temperatur die umgekehrte Beziehung gilt. Beides weist darauf hin, daß die Molekularart I die Löslichkeit des Phenylthioharnstoffs nicht erhöht.

Die Änderung der Löslichkeitserniedrigung  $\Delta l$  mit der Temperatur sollte proportional der Änderung der Konzentration  $\Delta c$  der Molekularart I mit der Temperatur sein. Es sollte also der Ausdruck  $\frac{\Delta l}{\Delta c}$  von der Temperatur unabhängig sein. An den Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in NaCl-Lösungen von BOHR kann diese Beziehung geprüft werden. Die Absorptionskoeffizienten sind mit  $\left(1 + \frac{1}{273} t\right)$  zu multiplizieren, um die ihnen entsprechenden Löslichkeiten zu erhalten. Die betreffenden Änderungen der Konzentration  $\Delta c$  der Molekularart I sind für die  $\Delta K$ -Werte der NaCl-Lösungen aus der Tabelle S. 18 zu ermitteln. Im folgenden sind diese Werte zusammengestellt.

## 6,52% NaCl.

	0°	10°	20°	30°	40°
$\Delta l$	0,479	0,332	0,229	0,164	0,132
$\Delta c$	0,0534	0,0382	0,0263	0,0179	0,0118
$\frac{\Delta l}{\Delta c}$	8,97	8,68	8,71	9,18	11,2

## 17,62% NaCl.

	0°	10°	20°	30°	40°
$\Delta l$	1,035	0,719	0,519	0,384	0,304
$\Delta c$	0,0981	0,0679	0,0454	0,0281	0,0172
$\frac{\Delta l}{\Delta c}$	10,5	10,2	10,7	12,3	15,5

Bis auf die Quotienten bei 40° liegen ihre Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen. Die Löslichkeitserniedrigung und die Abnahme der Konzentration der Molekularart I sind in der Tat einander proportional.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1926.



## Studien über höhere Silberoxyde. II.

VON FRANZ JIRSA.

### $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

(Unter experimenteller Mitwirkung von JAROSLAW JELINEK und JOS. SRBEK.)

Mit 6 Figuren im Text.

### Einleitung.

Schon in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde bewiesen, daß sich  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  als reiner Stoff darstellen läßt, so daß die Möglichkeit eines Studiums dieses interessanten Oxydes vorhanden ist. Das Faktum, daß  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur und normalem atmosphärischen Sauerstoffdruck existiert, bekundet gar nichts Qualitatives über seine thermodynamische Charakteristik. Wenn wir wüßten, daß die Dissoziationstension des Oxydes  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  unter gewöhnlicher Temperatur kleiner ist als 1 Atm., dann wäre es sicher, daß  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  unter gewöhnlichen Verhältnissen stabil ist. Dieser Satz läßt sich aber nicht umkehren. Wenn  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  bei normalen Verhältnissen existiert, ist es nicht sicher, daß seine Dissoziationstension unter gewöhnlichen Verhältnissen kleiner als 1 Atm. ist. Dissoziationsdruck kann nämlich bedeutend größer sein, und doch ist das Oxyd existenzfähig, da die passiven Widerstände bewirken, daß der thermodynamisch geforderte Zerfall mit einer unendlich kleinen Schnelligkeit verläuft, und das Oxyd stellt somit eigentlich bloß ein bestimmtes Anfangsstadium dieses Prozesses und nicht einen stabilen Zustand im Sinne des Dissoziationsgleichgewichtes vor.

Gehört somit  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  unter die dynamisch stabilen Oxyde, oder unter die Oxyde, die durch die passiven Widerstände bloß zeitweilig stabil sind? Diese Frage ließe sich verläßlich und quantitativ nur durch das Messen der Dissoziationstensionen beantworten, allerdings unter der Voraussetzung, daß die gemessenen Tensionen einem wirklichen Gleichgewichtszustande entsprechen und die Dissoziation reversibel verläuft. Wenn es nicht sicher ist, daß diese Voraussetzung erfüllt wird und wenn wir nicht einmal approximativ über die Größe

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 130.

der Dissoziationstensionen orientiert sind, dann können diese schwierigen Messungen der Tensionen völlig versagen. Es ist daher eine verlässlichere Methode, zu allererst die Verbindungswärme des Oxydes  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  aus seiner Lösungswärme in Säuren oder aus anderen geeigneten Reaktionswärmen zu bestimmen und dann die thermodynamische Berechnung der Dissoziationstensionen aus der Verbindungswärme vorzunehmen. Es ist gleichgültig, ob diese Berechnung lediglich einen Orientierungswert haben wird. Diese angezeigte Methode habe ich auch in dieser Arbeit gewählt.

Für die calorimetrischen Messungen ist allerdings eine Kenntnis der genauen Zusammensetzung des verwendeten Präparates nötig. Da die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durch die gewöhnlichen Titrationsmethoden ungenaue Resultate liefert, wie weiter bewiesen wird, und die volumetrische Methode schwierig ist, habe ich zu allererst versucht, ob es doch nicht möglich wäre, eine bequeme, schnelle und dabei doch präzise Titrationsmethode auszuarbeiten.

### Analytischer Teil.

#### I. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

##### 1. Die volumetrischen Methoden.

Den aktiven Sauerstoff können wir volumetrisch bestimmen, wenn wir entweder den aktiven Sauerstoff durch irgendeine geeignete Säure freimachen und sein Volumen direkt messen, oder wenn wir das Volumen eines anderen Gases, z. B. des Stickstoffs, der bei der Reaktion mit wäßrigem Ammoniak frei wird, messen. Ich bemerke jedoch gleich zu Anfang, daß lediglich durch die erste Methode gute Resultate zu erzielen sind.

##### a) Das Freiwerden des aktiven Sauerstoffs durch Säuren.

Es ist allerdings bloß solche Säure verwendbar, welche selbst durch den aktiven Sauerstoff nicht oxydiert, so z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , nicht aber z. B.  $\text{HCl}$ . Das Verdrängen des freien Sauerstoffs durch  $\text{CO}_2$  ist sehr unangenehm. Bedeutend bequemer und einfacher wird die Arbeit mit dem Apparate, welcher in Fig. 1 dargestellt ist. In eine dickwandige Eprouvete, die durch einen glatten Kautschukstöpsel mit zwei Bohrungen verschlossen ist, wiegen wir etwa 0,8 g des Präparates ab. Das gasleitende Röhrchen darf den unteren Rand des Stöpsels nicht überragen, damit die Sauerstoffbläschen nicht unter dem Stöpsel bleiben, ferner ist es gut, wenn man den Teil, welcher in dem Stöpsel steckt, mit Glaswolle ausfüllt, damit die Suspension des unzerlegten Präparates durch das Röhrchen



nicht in die Wanne eindringen kann. Den ganzen Apparat füllen wir völlig mit Wasser, und wenn wir die Luft verdrängt haben, lassen wir die Säure ein. Die mit diesem Apparate erzielten Resultate sind befriedigend. Die Fehler, die durch die Absorption des Sauerstoffs durch Wasser entstehen, werden dadurch vermindert, daß die Apparatdimensionen möglichst klein gehalten werden.

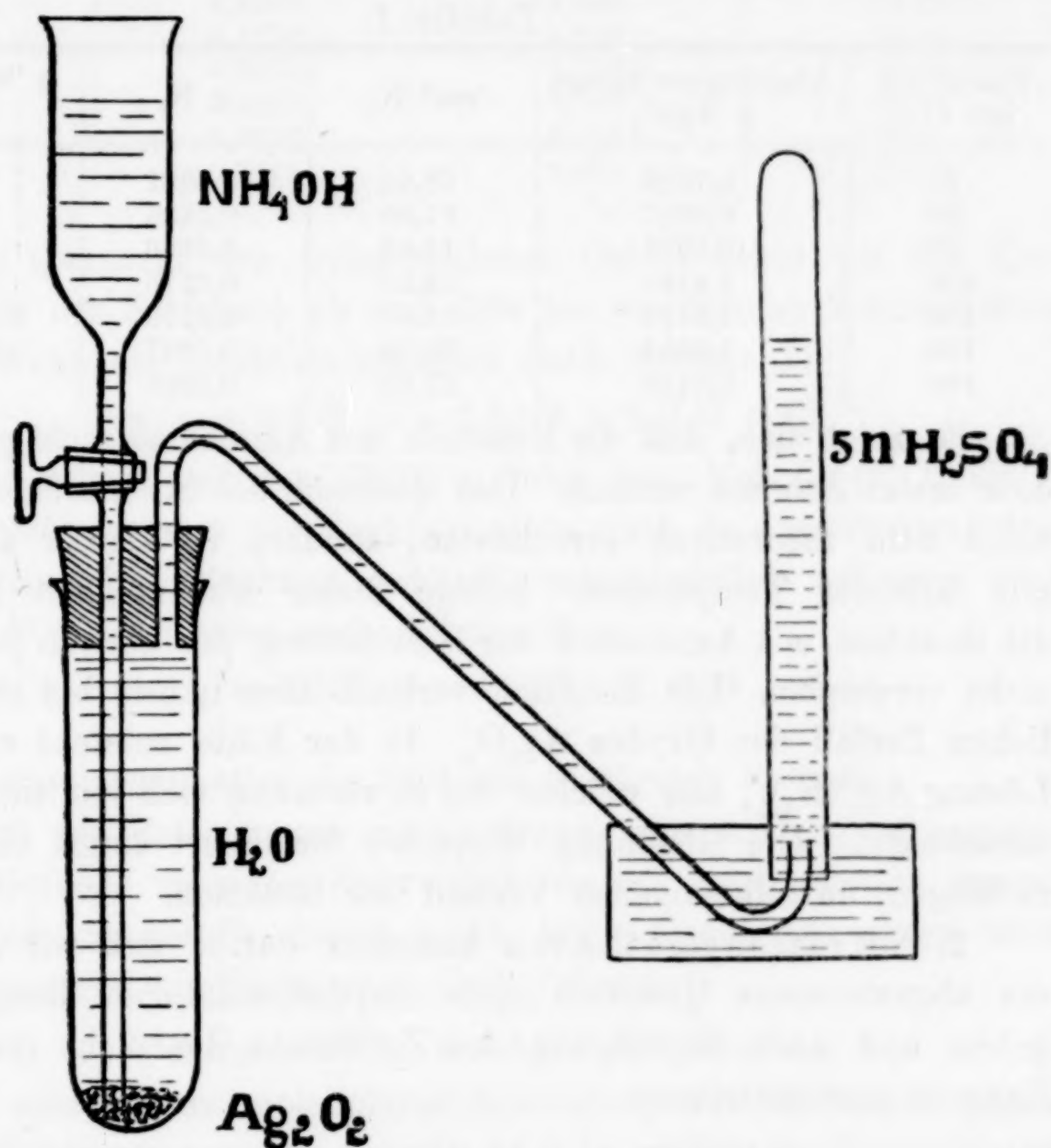
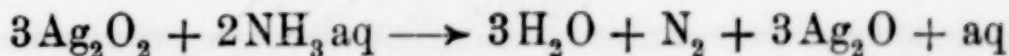


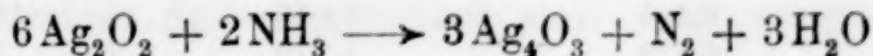
Fig. 1.

b) Die Reaktion mit wäßrigem Ammoniak.

Wenn die Reaktion glatt nach dem Schema



verlaufen würde, dann würde 9,34 g Stickstoff pro Mol  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  freigesetzt. WATSON<sup>1)</sup> führt an, daß  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  mit wäßrigem Ammoniak nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 21, 297.

reagiert. Ich habe die Stickstoffmenge gemessen, um festzustellen, ob die Reaktion mit Ammoniak für eine quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs verwendbar ist. Die Versuche wurden mit einem Präparate beinahe stöchiometrischer Zusammensetzung (6,40% aktiven Sauerstoffs) in dem oben angeführten Apparate (Fig. 1) durchgeführt. Die Resultate sind in der Tab. 1 eingetragen.

Tabelle 1.

Reduktion bei $t^{\circ}\text{C}$	Abgewogene Menge g $\text{Ag}_2\text{O}_2$	$\text{cm}^3 \text{N}_2$	g $\text{N}_2$	g $\text{N}_2$ pro Mol $\text{Ag}_2\text{O}_2$
20	0,7999	18,42	0,0231	7,154
20	0,7887	17,90	0,0225	7,068
49	0,7996	14,62	0,0186	5,764
100	1,3191	13,82	0,0173	3,248
100	1,3191	13,83	0,0173	3,248
100	1,5854	18,89	0,0237	3,704
100	2,0146	21,18	0,0265	3,248

Es zeigt sich, daß die Reaktion mit Ammoniak nicht glatt nach dem ersten Schema verläuft. Das Quantum des Stickstoffs entspricht nicht dem theoretisch errechneten, sondern ist kleiner und steigt mit fallender Temperatur. Infolge dieser Abhängigkeit läßt sich die Reaktion mit Ammoniak zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nicht verwenden. Die Reaktion verläuft aber immer bis zum gänzlichen Zerfall des Oxydes  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . In der Kälte entsteht eine klare Lösung  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , aus welcher bei Erwärmung sich ein Silberspiegel ausscheidet. Die Gleichung WATSON's formuliert somit einen ganz zufälligen, unvollkommenen Verlauf der Reaktion.

2. Titrationsmethoden bestehen darin, daß wir  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in ein abgemessenes Quantum eines oxydationsfähigen Reagens eingeben und nach Beendigung des Zersetzens das nicht verbrauchte Reagens zurücktitrieren.

a) Titration mit Oxalsäure und Ferrosulfat.

Es wurden 0,1 g des Stoffes abgewogen, 25  $\text{cm}^3$  n/10-Oxalsäure oder 50  $\text{cm}^3$  n/20-Ferrosulfats und einige Tropfen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt und nach 12 Stunden mit n/10- $\text{KMnO}_4$  titriert.

Tabelle 2.

Präparat Nr.	Aktivsauerstoff (gasometrisch)	Aktivsauerstoff (mit n/10- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )	Aktivsauerstoff (mit n/20- $\text{FeSO}_4$ )
I	6,400 %	1,726 %	2,457 %
II	6,311	1,864	3,724
I	6,415	1,680	1,825
II	6,420	1,730	1,912
I	6,427	2,509	2,420
II	6,416	1,364	1,411



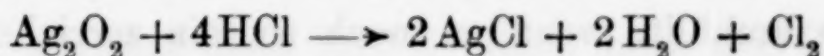
Es ist zu sehen, daß die Titrationsbestimmung des aktiven Sauerstoffs mit Oxalsäure und Ferrosulfat zu ganz falschen Resultaten führt.

b) Jodometrische Bestimmung nach Bunsen.

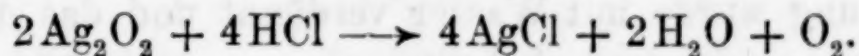
Tabelle 3.

HCl	g Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> n/10-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g Cl <sub>2</sub> pro Mol Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1 n	0,3235	12,600	34,23
1 n	0,1770	6,820	34,29
3 n	0,2460	7,727	27,59
3 n	0,2429	7,500	27,54
5 n	0,2316	6,555	25,31
5 n	0,3011	8,533	25,28

Das Quantum des freigewordenen Chlors hängt von der Konzentration der Salzsäure ab und läßt bei wachsender Konzentration nach. Wenn die Reaktion lediglich nach Schema 1:

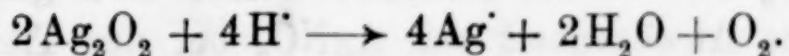


verlaufen würde, würden 70,92 g Chlor pro Mol Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frei. In Wirklichkeit ist aber die Reaktion nicht glatt, da das Chlorquantum kleiner ist. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich teilweise nach Schema 1 und teilweise nach Schema 2:



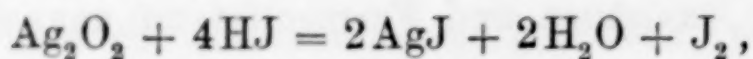
c) Applikation der Topf und Diehl'schen Methode.

Nach den Erfahrungen mit Oxalsäure war es klar, daß nur eine solche Methode zu einem Ziele führt, wo bei der Oxydation irgend-eines Reduktionsstoffs durch Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> keine Säure zugegeben wird. Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagiert mit Säure nach dem Schema:



Es entsteht ein molekularer Sauerstoff, welcher jedoch gegenüber Reduktionsreagenzien inaktiv ist. Je größer die Konzentration der beigefügten Säure ist, um so schneller verläuft dieser Vorgang und um so weniger aktiver Sauerstoff wird an das Reduktionsreagens gebunden. Daraus ergibt sich die Erfahrung, daß das Beifügen einer Säure zu vermeiden ist. Die Titrationsmethode mit Kaliumjodid nach TOPF und DIEHL, sowie die, welche bei der Analyse von PbO<sub>2</sub> gebraucht wird, führt aber nicht zum ersehnten Resultate. Fein gepulvertes Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde mit einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung von KJ geschüttelt, bis verhältnismäßig das ganze Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in pulverförmiges AgJ übergeführt war. Das ausgeschiedene Jod

wurde mit  $n/50\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



also  $1\text{ cm}^3\text{ n/50-J} \longrightarrow 1\text{ cm}^3\text{ n/50-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 0,00016\text{ g O.}$

g $\text{Ag}_2\text{O}_2$	$\text{cm}^3\text{ n/50-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% aktiver O
0,2628	93,6	5,70
0,2140	72,4	5,41

Wenn im zweiten Falle erneut geschüttelt und das ausgeschiedene Jod weiter titriert wurde, machte der Verbrauch aus:

$80,7\text{ cm}^3\text{ n/50-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 6,03\%$  aktiver O.

Auch dann aber war die Reaktion noch nicht zu Ende, und die Abscheidung von Jod schritt weiter, allerdings langsamer. Nach genügend langer Zeit konnte wohl schon das ganze  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zerlegt sein und der aktive O quantitativ bestimmt werden. Dieser Umstand aber macht diese Methode unbequem. Den langsamen Zerfall von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  erkläre ich mir damit, daß das entstehende AgJ die Präparatsteilchen umhüllt, wenn es noch so fein zerrieben wird. Ich habe deshalb auf den Vorschlag meines Mitarbeiters SRBEK nun folgende modifizierte Methode angewendet. Zu einer konzentrierten Lösung von KJ (4 g KJ in  $3\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ ) wurde das fein geriebene  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  hinzugefügt. Der Zerfall wurde in 1—3 Minuten beendet. Nach Auflösung wurde mit Wasser verdünnt und das durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeschiedene Jod titriert.

g $\text{Ag}_2\text{O}_2$	$\text{cm}^3\text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% aktiver O
0,1452	58,02 n/50	6,39
0,4000	31,94 n/10	6,39
0,4300	34,41 n/10	6,40

Das verwendete Präparat enthielt nach der volumetrischen Analyse  $6,40\%$  O. Unsere Methode liefert also ganz brauchbare Resultate. Die Anwesenheit von  $\text{AgNO}_3$  bei der Titration schadet nicht. Es wurden 0,3 g  $\text{AgNO}_3$  zugegeben.

g $\text{Ag}_2\text{O}_2$	$\text{cm}^3\text{ n/10-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% aktiver O
0,4004	32,04	6,40

Es läßt sich demnach die angeführte Methode zur Bestimmung von aktivem Sauerstoff im Präparate  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  gut verwenden, da sie präzise, bequem und schnell ist.

## II. Die Bestimmung von Silber und des gesamten Sauerstoffs.

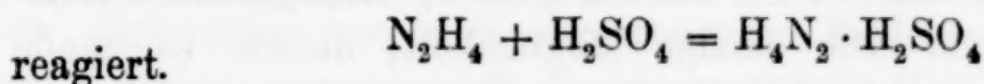
Die Bestimmung von Silber und des gesamten Sauerstoffs läßt sich durch Ausbrennen von 1 g des Präparates durchführen. Diese Methode ist wohl nur dann richtig, wenn das Präparat kein Wasser



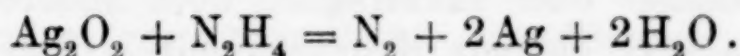
enthält. Ich habe daher untersucht, ob der gesamte Sauerstoff durch andere Methoden nicht direkt feststellbar wäre. Zu diesem Zwecke hat sich als geeignetes Reagens Hydrazin in der Form  $N_2H_4 \cdot H_2O$  gezeigt. Wir können auf zwei Arten vorgehen, indem wir entweder titrimetrisch das Quantum des nicht zerlegten Hydrazins durch die Titration mit Säure, oder volumetrisch das Quantum des entstandenen Stickstoffs feststellen.

### 1. Titrationsbestimmung.

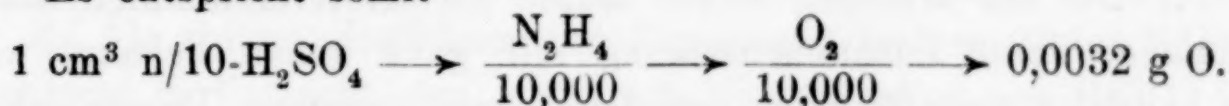
Auf 25 cm<sup>3</sup> 1%ige Lösung von  $N_2H_4 \cdot H_2O$  wurden 44,07 cm<sup>3</sup> n/10- $H_2SO_4$  verbraucht. Zu 25 cm<sup>3</sup> gegebener Lösung wurde  $Ag_2O_2$  zugegeben und nach Reaktion das nicht zerlegte Hydrazin durch n/10-Säure titriert. Wir wissen, daß Hydrazinhydrat mit Säuren nach dem Schema, z. B.



$Ag_2O_2$  reagiert dann mit Hydrazin nach der Gleichung



Es entspricht somit



Abgewogen g	Zurück verbraucht n/10- $H_2SO_4$ cm <sup>3</sup>	% des gesamten O
0,3900	28,29	12,95
0,4130	27,44	12,88
0,4030	27,59	13,09

Das theoretisch errechnete oder durch Ausbrennen eines ganz trockenen Präparates festgestellte Quantum des gesamten Sauerstoffs ist 12,916%.

### 2. Volumetrische Bestimmung.

Die Resultate mit 1% Lösung von Hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur:

Abgewogen g	cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	Berechnet cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	Differenz in cm <sup>3</sup>
0,3974	35,96	35,91	- 0,05
0,3148	28,49	28,44	- 0,05
0,3092	27,91	27,94	- 0,03

Aus den hier angeführten Resultaten geht hervor, daß Hydrazin mit  $Ag_2O_2$  glatt und quantitativ nach der oben angeführten Gleichung reagiert. Es läßt sich also diese Methode erfolgreich zur Analyse des Oxydes  $Ag_2O_2$  verwenden.

### Thermochemischer Teil.

Die auf den ersten Blick einfach erscheinende Aufgabe, die Lösungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in Säuren zu bestimmen, um die Verbindungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  berechnen zu können, gestaltet sich in Wirklichkeit kompliziert, da die Reaktion durchaus nicht nach einem Schema verlaufen muß. Als Beispiel diene die Lösung in Salzsäure, die nicht in einfacher Weise vor sich geht.  $\text{HCl}$  und alle Halogen-säuren (d. i.  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ) überhaupt reagieren mit  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  auf zweierlei Art; einerseits als Säuren, indem aus  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ozonisierter Sauerstoff frei wird, andererseits aber wird z. B.  $\text{HCl}$  oxydiert, indem sie selbst als Reduktionsmittel wirkt und das Halogen frei wird. Säuren dieser Kategorie sind also a priori von der Benutzung ausgeschlossen.

Jedoch auch dann, wenn ein nicht quantitativer Reaktionsverlauf nicht vorauszusehen ist, können ganz unvorhergesehene Komplikationen eintreten. Die einzige Möglichkeit, diesem Umstande Rechnung zu tragen, ist die, die Lösungswärme in verschiedenen Säuren zu bestimmen oder nachträglich noch andere Reaktionen als mit Säuren, wie z. B. die mit Hydrazin, mit in Betracht zu ziehen.

1. Bei der Messung selbst mußte ich selbstverständlich Stoffe benutzen, deren Zusammensetzung mir ganz genau bekannt war. Es handelte sich für mich um  $\text{Ag}_2\text{O}$ , mit geringem Prozentgehalt an freiem  $\text{Ag}$ . Ein brauchbares Präparat stellte ich aus einer Lösung von  $\text{AgNO}_3$  durch Fällung mit Natronlauge her. Der erhaltene Niederschlag wurde des öfteren mit heißem Wasser und dann mit heißem Alkohol ausgewaschen, um die vollständige Entfernung des  $\text{NaOH}$  zu bewirken. Das ausgewaschene Oxyd wurde 2 Stunden bei  $250^\circ \text{C}$  getrocknet. Die Analyse des  $\text{Ag}_2\text{O}$  führte ich durch Auflösen in  $\text{HClO}_4$  aus, in welcher bloß das  $\text{Ag}_2\text{O}$  lösbar ist, während freies Silber ungelöst bleibt. Das in der Lösung gefundene Silber wurde auf  $\text{Ag}_2\text{O}$  umgerechnet. Auf diese Weise erhielt ich ein Präparat der folgenden Zusammensetzung:

$99,58\% \text{ Ag}_2\text{O}, \quad 0,24\% \text{ Ag}, \quad 0,18\% \text{ H}_2\text{O},$

das ich bei den folgenden calorimetrischen Messungen benutzte, wobei ich jedesmal die gefundenen Werte auf das  $100\%$ ige Präparat umrechnete.

2. Als weiterer brauchbarer Stoff zu den Messungen wurde  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  verwendet. Bei der Bereitung desselben ging ich von dem bei der anodischen Oxydation von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung resultierenden Präparate aus, nämlich von  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  oder  $2\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ ,



das jedoch von  $\text{AgNO}_3$  befreit werden mußte, wobei sich auch das  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  zersetzte. Beides geht, speziell zum Schlusse, sehr langsam vonstatten, und es ist infolgedessen nötig, das Präparat zwecks Zersetzung mindestens 1 Stunde lang in einer genügenden Menge Wassers zu kochen. Solange nicht das gesamte vorhandene  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  zersetzt ist, d. h. solange Blasen von Sauerstoff entweichen, läßt sich auch das  $\text{AgNO}_3$  nicht vollständig entfernen, denn von den beiden Verbindungen  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  ist die eine Existenzbedingung für die andere bei Koexistenz beider Verbindungen in der ursprünglichen festen Lösung. Durch anhaltendes Kochen erleidet allerdings auch das  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  eine Veränderung seiner Zusammensetzung, da es bei dieser Temperatur, speziell in Gegenwart von Wasser, nicht stabil ist, wie ich später zeigen werde. Es entweicht nämlich auch aus  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  eine geringe Menge aktiven Sauerstoffs. Das  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  analysierte ich nach einer von mir ausgearbeiteten Methode mittels KJ, und zur Kontrolle benutzte ich die volumetrische Methode mit Hydrazin. Auf diese Weise wurden in dem gegebenen  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  6,40% aktiven Sauerstoffs gefunden, gegenüber 6,46% der Theorie. Das Präparat genügte also allen Anforderungen zu calorimetrischen Messungen.

3. Als dritter Stoff kam zur Erreichung meines Zieles Silberperchlorat in Betracht, das ich durch Neutralisation von  $\text{HClO}_4$  bereitete. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Silbers und  $\text{Ag}_2\text{O}$  wurde die Lösung abgedampft und der Kristallisation überlassen. Zur Messung selbst nahm ich eine Lösung, die etwa 6,6%  $\text{AgClO}_4$  enthielt, also ungefähr  $\frac{1}{3}$ -normal war.

#### Die vorläufigen calorimetrischen Messungen.

Bei den nachstehenden Arbeiten benutzte ich das gewöhnliche Wassercalorimeter. Als eigentliches Reaktionsgefäß diente ein dünnwandiges Becherglas mit geradem Rande. In der Mitte des Becherglases befand sich ein gläserner Propellerrührer, der bei entsprechender Tourenzahl eine vollkommene Durchmischung der Flüssigkeit nach allen Richtungen, speziell vom Boden aufwärts, bewirkte, wie ich sie im Hinblick auf die langsame Auflösung von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in Säuren brauchte. Das in  $\frac{1}{50}$  Grade geteilte Thermometer ist von der Deutschen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft worden. Den Wasserwert des Calorimeters bestimmte ich nach der elektrischen Methode mittels eines besonderen Heizkörpers. Dieser bestand aus einer Spirale aus lackiertem flachen Konstantandrahte, der sich in einem engen, mit Quecksilber gefüllten Glasgefäße befand,

wodurch die Wärmeübertragung möglichst beschleunigt wurde. Direkte Berührung des lackierten Drahtes mit den bei meinen Messungen benutzten, stark konzentrierten Säuren, mußte verhindert werden, um eine beträchtliche Korrosion des Drahtes hintanzuhalten. Beide Enden des Konstantandrahtes waren an starke, ebenfalls lackierte Kupferdrähte angelötet, die oben durch einen mit Wachs versiegelten Korkstopfen hindurchführten. Die durch den Heizkörper geflossene Strommenge bestimmte ich mittels Ampere- und Voltmeter, die Zeit wurde mit einer genauen Stoppuhr gemessen. Bei der beschriebenen Anordnung muß auf eine besonders genaue Bestimmung aller drei Größen, nämlich der Spannung, Intensität und der Zeit geachtet werden. Die geringsten Beobachtungsfehler (wie z. B.  $\frac{1}{10}$  Sek. in der Zeitbestimmung) verursachen bereits starke Diskrepanzen in der Bestimmung des Wasserwertes. An dieser Stelle möchte ich die Schwierigkeiten erwähnen, die ich bei den Messungen nach der Neutralisationsmethode zu überwinden hatte. Ich benutzte 1 n-Schwefel- und Salzsäure und 1 n-Natronlauge und entnahm die entsprechenden Wärmewerte der LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabelle. Hierbei gelangte ich jedoch zu stark divergierenden Resultaten. So berechnete ich bei Benutzung von 1 n-HCl etwa 15 g als Wasserwert, während für 1 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derselbe 35 g betrug. Diese beiden Resultate stehen zueinander in krassem Widerspruche.

Der nach der elektrischen Methode gefundene Wert betrug — als Mittel aus drei Messungen — 14,75 g. Dieser Wert deckt sich vollkommen mit dem bei Benutzung von HCl erhaltenen Werte, ist jedoch von dem für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berechneten Wasserwerte total verschieden. Dies ist vielleicht auf ungenaue Angabe der Neutralisationswärme von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaOH zurückzuführen. Als Beispiel für die Berechnung des Wasserwertes des Calorimeters sei im folgenden die eine der drei durchgeführten Messungen näher ausgeführt.

<i>J</i> Stromintensität . . . . .	1,12 Amp.
<i>E</i> Klemmspannung . . . . .	2,88 Volt
<i>T</i> Zeitdauer des Stromdurchflusses . . .	124,2 Sek.
<i>s</i> spezifische Wärme des Wassers . . . .	1
<i>m</i> Gewicht des Wassers im Calorimeter .	300 g
<i>t</i> <sub>2</sub> — <i>t</i> <sub>1</sub> korrigierte Temperaturerhöhung .	0,304° C
<i>w</i> Wasserwert,	
<i>q</i> durch Stromdurchfluß erzeugte Wärme <i>JET</i>	0,2386 cal



Nach Einsetzen erhalten wir:

$$q = 95,5878 \text{ cal,}$$

$$q = (ms + w)(t_2 - t_1),$$

$$w = 14,43 \text{ g.}$$

Im zweiten Falle wurde gefunden . . . . . 15,02 g  
im dritten Falle . . . . . 14,80 g

Als Mittelwert erhalten wir aus den drei durchgeführten Messungen für  $w$  14,75 g.

Weiter war es nötig, die spezifische Wärme der Säuren zu kennen, die ich jedoch mit hinlänglicher Sicherheit der Tabelle nicht entnehmen konnte.

Tabelle 4.  
Spezifische Wärme der Perchlorsäure.

Wasserwert	Konzentrat. der $\text{HClO}_4$ %	Gewicht der $\text{HClO}_4$ g	Amp.	Volt	Zeit (Sek.)	$t_2 - t_1$	Spezifische Wärme
14,75	19,9	342,3	1,10	2,77	137,2	0,331	0,838
14,75	19,9	342,3	1,11	2,76	125,8	0,304	0,841
14,75	19,9	342,3	1,11	2,75	135,0	0,324	0,844
30,64	70	510,8	4,56	1,76	90,0	0,692	0,428
30,64	70	510,8	4,56	1,75	120,0	0,908	0,432

Als Mittelwert für 19,9%  $\text{HClO}_4$  . . . . . 0,841  
für 70%  $\text{HClO}_4$  . . . . . 0,430

Diese beiden Werte sind bisher noch nicht bestimmt worden.

Auf ähnliche Weise wurde auch die spezifische Wärme der  $\text{AgClO}_4$ -Lösung bestimmt, die ich bei den calorimetrischen Messungen benutzte. Endresultate waren 0,941, 0,935, 0,938. Mittelwert also 0,938.

#### Ermittlung der Bildungswärme von $\text{AgClO}_4$ -Lösung.

Wie aus dem weiteren zu ersehen sein wird, war es nötig, auch die Bildungswärme von Silberperchlorat zu kennen. Hierbei bin ich folgendermaßen vorgegangen. Zu der Halogensäure ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ), die sich im Calorimetergefäße befand, ließ ich aus einem länglichen Fülltrichter aus Glas, der über dem Calorimeter befestigt war, eine verdünnte Lösung von  $\text{AgClO}_4$  zufließen. Im Trichter befand sich ein Thermometer und ein kleiner Rührer, unten ein Glashahn zum Ablassen der Lösung. Vor allem ermittelte ich, ob beim Mischen von 50 cm<sup>3</sup>  $\text{AgClO}_4$ -Lösung — welche Menge ich auch bei den übrigen Messungen beibehielt — mit Wasser irgendeine

Wärmetönung auftritt, oder ob hier etwa die Verdünnung des Perchlorats sich geltend macht. Es zeigte sich jedoch, daß hierbei praktisch überhaupt keine Temperaturänderung vor sich geht. Die freigewordene Wärmemenge betrug im Maximum nicht ganze 50 kleine Calorien, in einem anderen Falle  $-35$  cal. Wie bereits betont, enthielt die Lösung  $6,6\%$   $\text{AgClO}_4$ . Wir benutzten zu den ersten Versuchen normale Salzsäure, die erhaltene Reaktionswärme pflegt jedoch bedeutend höhere Werte aufzuweisen, als wenn mit praktisch vollkommen dissoziierten Säuren (z. B.  $n/10$ ) gearbeitet wird. Durch diesen Umstand war ich gezwungen, auch da, wo wegen allzu langsamen Reaktionsverlaufes eine so stark verdünnte Lösung nicht verwendet werden konnte, zur Bestimmung der Lösungswärmen eine indirekte Methode zu benutzen, worauf ich später zurückkommen werde. Interessehalber führe ich gleich an, daß der Unterschied zwischen den bei verschiedenen Säurekonzentrationen gefundenen Werten leicht  $1000-2000$  cal betragen, ja sogar einen zwei- bis dreifachen Wert erreichen kann. Daraus ist die Wichtigkeit einer richtigen Wahl der Säurekonzentration zu ersehen, um die Berechnung auch zu den erwünschten Resultaten zu führen.

#### 1. Wärmetönung der Reaktion $\text{AgClO}_4 + \text{HCl}$ .

a)  $1\text{ n-HCl}$ . Es wurden in zwei Versuchen gefunden  $17\,023$ ,  $17\,134$ , im Mittel  $17\,023$  cal/Mol.

b)  $1/10\text{ n-HCl}$ . Es wurden auch in zwei Versuchen gefunden  $15\,681$ ,  $15\,826$ , im Mittel  $15\,754$  cal/Mol.

THOMSEN gibt für die Reaktion  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + 15\,800$  cal an. Vergleicht man die der Normalsäure entsprechenden Werte mit dem der zehnfach verdünnten Säure entsprechenden, so sieht man, daß mit der Säurekonzentration auch merklich die Wärmetönung zunimmt (für  $1\text{ n-Säure}$  ist der Wert um  $1330$  cal höher). Die bei Benutzung von  $1/10\text{ n-Säure}$  erhaltenen Werte sind gewiß richtiger. Ich benutzte daher auch bei den weiteren Messungen mit  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$   $1/10$ - bzw.  $1/20\text{ n-Säuren}$ . Aus der für die Reaktion von  $\text{AgClO}_4$  mit  $\text{HCl}$  ermittelten Wärmetönung läßt sich auf Grund des HESSschen Gesetzes der Wert für die Bildungswärme von  $\text{AgClO}_4$  errechnen, da alle übrigen in der Gleichung vorkommenden Werte bekannt sind. Um jedoch eine größere Sicherheit und auch eine gewisse Kontrolle bei der richtigen Bestimmung jener Wärme zu haben, bestimmte ich ferner auch noch die Wärmetönung der Reaktion mit  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$ .



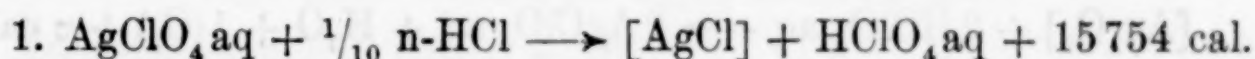
2. Wärmetönung der Reaktion  $\text{AgClO}_4 + \frac{1}{10} \text{n-HBr}$ .I. Messung  
20527 calII. Messung  
20508 cal

im Mittel 20518 cal/Mol.

3. Wärmetönung der Reaktion  $\text{AgClO}_4 + \frac{1}{20} \text{n-HJ}$ .I. Messung  
26926 calII. Messung  
26816 cal

im Mittel 26871 cal/Mol.

Erst nach Ermittlung dieser Wärmetönungen konnte ich zur eigentlichen Berechnung der Bildungswärme von  $\text{AgClO}_4$  (gelöst) schreiten, wobei natürlich drei Messungen vorgenommen wurden.



$$15754 = (\text{Ag, Cl}) + (\text{H, Cl, 4O}) - (\text{H, Cl}) - (\text{Ag, Cl, 4O}),$$

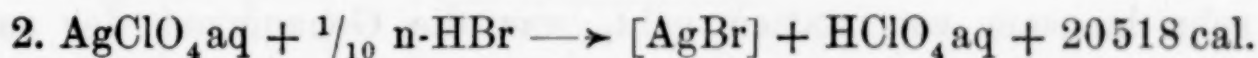
$$(\text{H, Cl, 4O}) = 38600 \text{ cal (BERTHELOT),}$$

$$(\text{H, Cl}) = 39355 \text{ cal (LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen),}$$

$$(\text{Ag, Cl}) = 29190 \text{ cal (ebenda),}$$

$$(\text{Ag, Cl, 4O}) = x.$$

$$x = 12681 \text{ cal.}$$

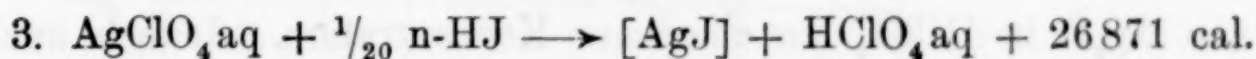


$$20518 = (\text{Ag, Br}) + (\text{H, Cl, 4O}) - (\text{H, Br}) - (\text{Ag, Cl, 4O}),$$

$$(\text{H, Br}) = 28490 \text{ cal (LANDOLT-BÖRNSTEIN),}$$

$$(\text{Ag, Br}) = 23050 \text{ cal (LANDOLT-BÖRNSTEIN).}$$

$$x = 12642 \text{ cal.}$$



$$(\text{H, J}) = 13185 \text{ cal (LANDOLT-BÖRNSTEIN),}$$

$$(\text{Ag, J}) = 14000 \text{ cal (LANDOLT-BÖRNSTEIN).}$$

$$x = 12544 \text{ cal.}$$

Beim Vergleich der drei Werte sehen wir, daß der Unterschied nur 137 cal beträgt, obwohl die zur Berechnung aus den Tabellen entnommenen Zahlenwerte um 400 — 700 cal differieren. Der Mittelwert für die Verbindungswärme von  $\text{AgClO}_4$  (gelöst) ist also 12622 cal.

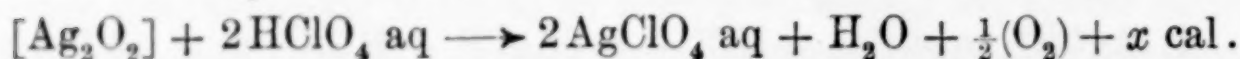
Die Bestimmung der Bildungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

Es galt, die Bildungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  aus dessen Lösungswärme in Säuren bzw. aus den Wärmetönungen von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  mit solchen Stoffen, mit welchen es glatt nach der bekannten Gleichung und mit genügender Geschwindigkeit reagiert, zu bestimmen. Von

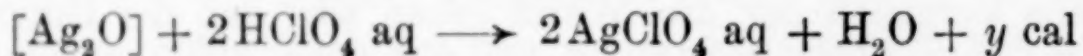
Säuren löste am besten  $\text{HClO}_4$  und dann  $\text{HNO}_3$ , während die anderen Säuren, die durchweg schwerlösliche Salze geben, nicht in Betracht kommen.

Bei  $\text{NHO}_3$  war unangenehm, daß in normaler Konzentration gelbe Lösungen auftraten, welche außer normalen Silbersalzbildungen und Sauerstoffentwicklung noch andere Prozesse aufwiesen. Erst nach langer Zeit begann sich die Lösung zu entfärben, wobei sich langsam Sauerstoff entwickelte. Trotzdem diese Säure zu calorimetrischen Zwecken nicht geeignet war, haben wir auch hier die Wärmetönung mit  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  bestimmt.

Bei  $\text{HClO}_4$  verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Aus dieser Gleichung können wir nach Messung des Wertes für  $x$  gleich zur Berechnung der Bildungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  schreiten, da wir alle übrigen Werte der Gleichung kennen. Die angeführte Methode ist jedoch nicht vollkommen richtig, da wir die Lösung von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in  $\text{HClO}_4$  erst in 2- normaler, das ist in 20%iger  $\text{HClO}_4$  durchführen können, da bei niedrigeren Konzentrationen die Lösung sehr langsam von statten geht, was die Genauigkeit der calorimetrischen Messung ungünstig beeinflußt. Die so gefundene Wärmetönung wird gewiß viel höher sein, als wenn wir  $\text{HClO}_4$  etwa  $n/10$  benutzen könnten. Um jedoch trotzdem die Lösungswärme richtig bestimmen zu können, mußte ich einen indirekten Weg einschlagen, und zwar mit Hilfe der analogen Veränderung der Lösungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{HClO}_4$  verschiedener Konzentration. Jedoch auch in diesem Falle wird wahrscheinlich die Lösungswärme mit der Säurekonzentration zunehmen. Ich führte parallele Messungen der Lösungswärmen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in 20%-, 47,5%-, 70%iger  $\text{HClO}_4$  durch. Die Wärmetönung der Reaktion



für unendlich verdünnte Säure berechnete ich nach dem Hess'schen Gesetze:

$$y = 2(\text{Ag, Cl, 4O}) + (2\text{H, O}) - 2(\text{H, Cl, 4O}) - (2\text{Ag, O}).$$

Durch Einsetzen in die Gleichung für

$$(\text{Ag, Cl, 4O}) = 12622 \text{ cal (von mir gemessen),}$$

$$(2\text{H, O}) = 68360 \text{ cal (LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen),}$$

$$(\text{H, Cl, 4O}) = 38600 \text{ (BERTHELOT),}$$

$$(2\text{Ag, O}) = 6440 \text{ (LEWIS),}$$

erhalten wir  $y = 9964 \text{ cal.}$



1. Lösungswärmen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in  $\text{HClO}_4$  von verschiedener Konzentration.

a) Konzentration der  $\text{HClO}_4 = 20\%$ .

I. Messung.

$\text{Ag}_2\text{O}$   
11496 cal

$\text{Ag}_2\text{O}_2$   
12725 cal

II. Messung.

$\text{Ag}_2\text{O}$   
11670 cal

$\text{Ag}_2\text{O}_2$   
12834 cal

Im Mittel für  $\text{Ag}_2\text{O}$  11583 cal/Mol, für  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  12780 cal/Mol.

b) Konzentration der  $\text{HClO}_4 = 47,5\%$ .

I. Messung.

$\text{Ag}_2\text{O}$   
14161 cal

$\text{Ag}_2\text{O}_2$   
15784 cal

II. Messung.

$\text{Ag}_2\text{O}$   
14342 cal

$\text{Ag}_2\text{O}_2$   
—

Im Mittel für  $\text{Ag}_2\text{O}$  14251 cal/Mol, für  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  15784 cal/Mol.

c) Konzentration der  $\text{HClO}_4 = 70\%$ .

$\text{Ag}_2\text{O}$

32604 cal/Mol,

$\text{Ag}_2\text{O}_2$

34560 cal/Mol.

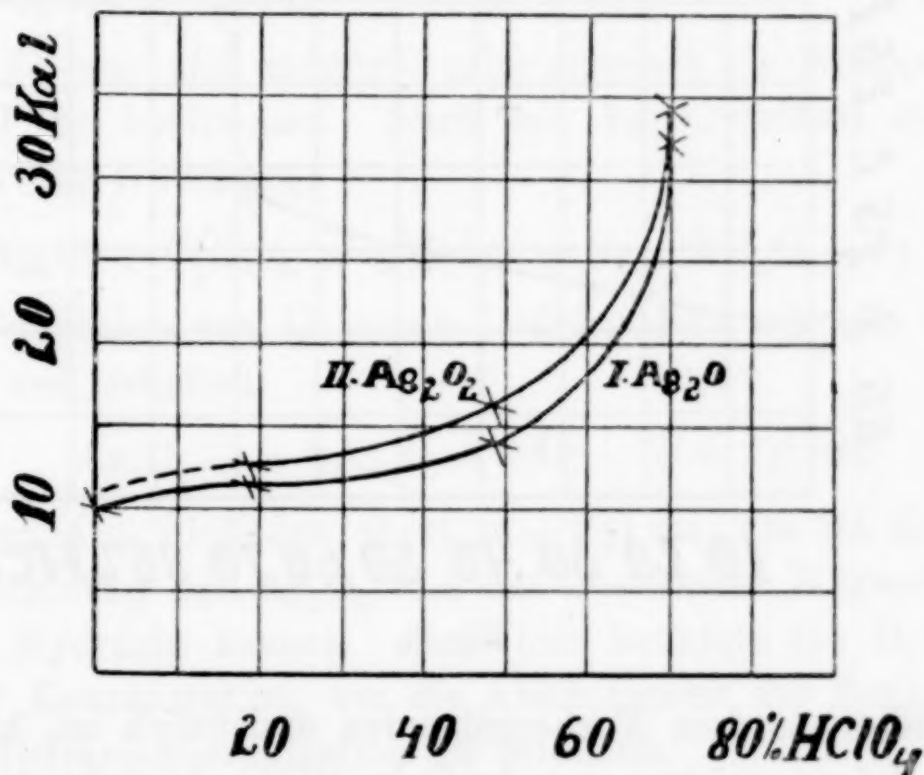


Fig. 2.

Beim Vergleich der Werte für die Lösungswärme beider Oxyde in  $\text{HClO}_4$  von verschiedener Konzentration sehen wir vor allem, daß diese beiden Wärmen mit steigender Säurekonzentration rapid zunehmen. Besonders deutlich tritt diese Abhängigkeit auf dem Diagramm zutage, wenn wir auf die Abszisse die Konzentration der  $\text{HClO}_4$ , auf die Ordinate die Werte der Lösungswärmen auftragen (vgl. Fig. 2). Wir sehen jedoch, daß die Kurven für  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zwar beinahe parallel sind, trotzdem jedoch zeigt sich auch hier bei steigender Säurekonzentration eine Vergrößerung der Diffe-

renz zwischen den Lösungswärmen (vgl. Fig. 3). Es ist schwer für uns, derzeit eine richtige Aufklärung für dieses Phänomen zu geben. Wahrscheinlich hängt im ersten Falle das Steigen der Lösungswärmen mit der Dissoziation der Säure zusammen. Daß jedoch auch die Differenz der Lösungswärmen beider Oxyde von der Konzentration der  $\text{HClO}_4$  abhängt, ist allerdings merkwürdig, da diese Differenz stets konstant bleiben sollte. Um die Wärmetönungen von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  mit  $\text{HClO}_4$  (wenigstens in  $\frac{1}{10}$  n- $\text{HClO}_4$ ) richtig auszudrücken, mußte ich diese Differenz mit genügender Genauigkeit

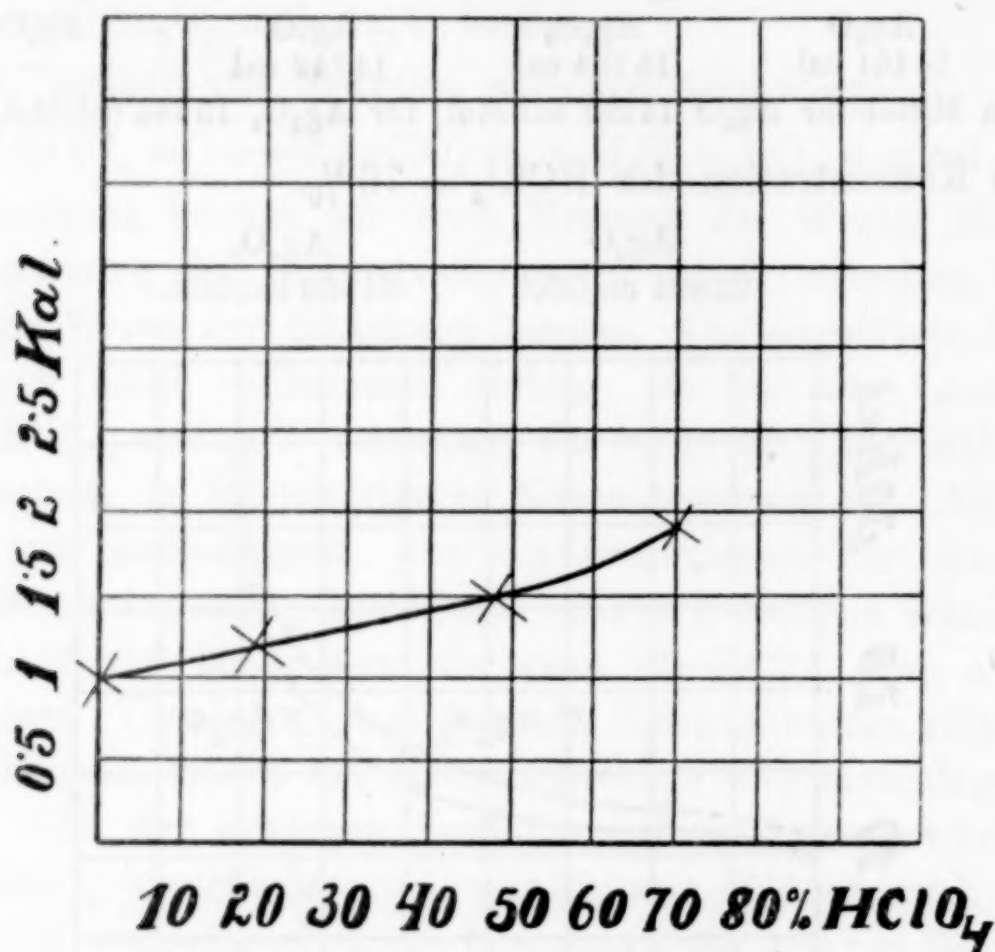
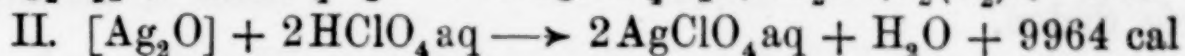
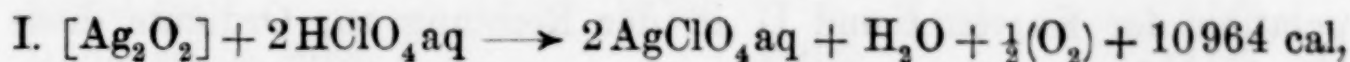


Fig. 3.

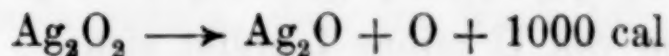
kennen. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, habe ich indirekt die Lösungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in  $\text{HClO}_4$  berechnet mittels der gemessenen Bildungswärme von  $\text{AgClO}_4$  (gelöst). Um später die Lösungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in  $\text{HClO}_4$  richtig auszudrücken, genügte es, jene „richtige“ Differenz zwischen den beiden Lösungswärmen beider Oxyde zu kennen und sie zur Lösungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}$  zuzählen (d. i. 9964 cal). Es genügt also, durch Extrapolation der Kurve II auf dem Diagramm in Fig. 2 diesen Wert, der der Säure der Konzentration Null entspricht, zu ermitteln. Genauer können wir diese Extrapolation auf dem Diagramm in Fig. 3 durchführen, wobei wir den Wert 1000 cal erhalten. Durch Addition dieses Wertes erhalten wir  $9964 + 1000 = 10964$  cal, was endlich der ge-



suchte Wert für die „richtige“ Lösungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in  $\text{HClO}_4$  ist. Aus den vorhergehenden Messungen ergibt sich für die Berechnung der Bildungswärme von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  folgendes:



Durch Subtraktion von II minus I ergibt sich

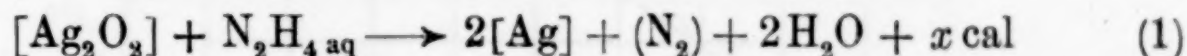


und dann

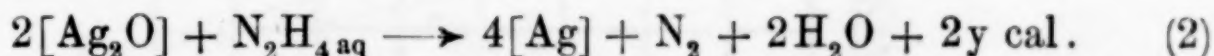
$$(2 \text{ Ag, } 2 \text{ O}) = 5440 \text{ cal.}$$

## 2. Die Bestimmung der Bildungswärme von $\text{Ag}_2\text{O}_2$ aus der Reaktion mit Hydrazin.

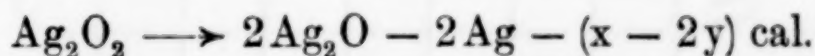
Im analytischen Teile dieser Studie sahen wir, daß  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  glatt mit Hydrazin nach der Gleichung



reagiert. Es war also möglich, calorimetrisch die Wärmetönung der Reaktion I zu bestimmen. Auch mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  verläuft die Reaktion glatt nach der Gleichung:



Durch Subtraktion von II minus I eliminieren wir alle Größen bis auf  $\text{Ag}_2\text{O}$  und erhalten:



Wir müssen also bloß den Wert  $(x - 2y) \text{ cal}$ , das ist die Differenz der Wärmetönung von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  und der zweifachen Wärmetönung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit Hydrazin kennen. Auch hier benutzte ich Hydrazin verschiedener Konzentration, um die Abhängigkeit der Reaktionswärme von der Hydrazinkonzentration zu ermitteln.

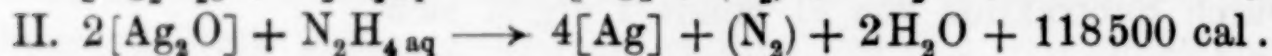
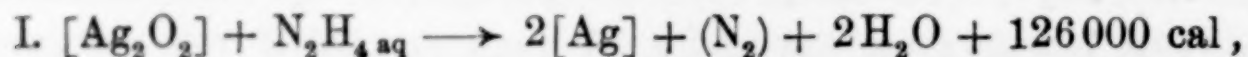
### a) Reaktion $\text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Konzentration der $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,5 ‰			0,62 ‰	0,33 ‰
	I. Messung	II. Messung	III. Messung		
$Q/\text{Mol cal}$ . . .	142 132	142 680	142 015	135 430	131 880
$Q/\text{Mol cal im Mittel}$		146 276		135 430	131 880

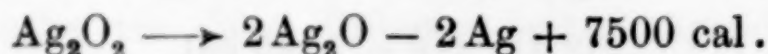
### b) Reaktion $\text{Ag}_2\text{O} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Konzentration der $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,5 ‰			0,5 ‰
	I. Messung	II. Messung	III. Messung	
$2 Q/\text{Mol cal}$ . . . .	133 456	133 659	132 842	126 756
$2 Q/\text{Mol cal im Mittel}$		133 319		126 756

Auch hier steigt die Wärmetönung beider Oxyde mit wachsender Hydrazinkonzentration (vgl. Fig. 4). Die richtigsten Werte wird gewiß die Konzentration Null ergeben, weshalb wir durch Extrapolation der Kurven I und II in der Richtung zur Ordinate diese Werte finden.



Durch Subtraktion von II minus I ergibt sich:



Durch Einsetzen für  $(2\text{Ag}, \text{O}) = 6440 \text{ cal}$  haben wir  $(2\text{Ag}, \text{O}_2) = 5380 \text{ cal}$

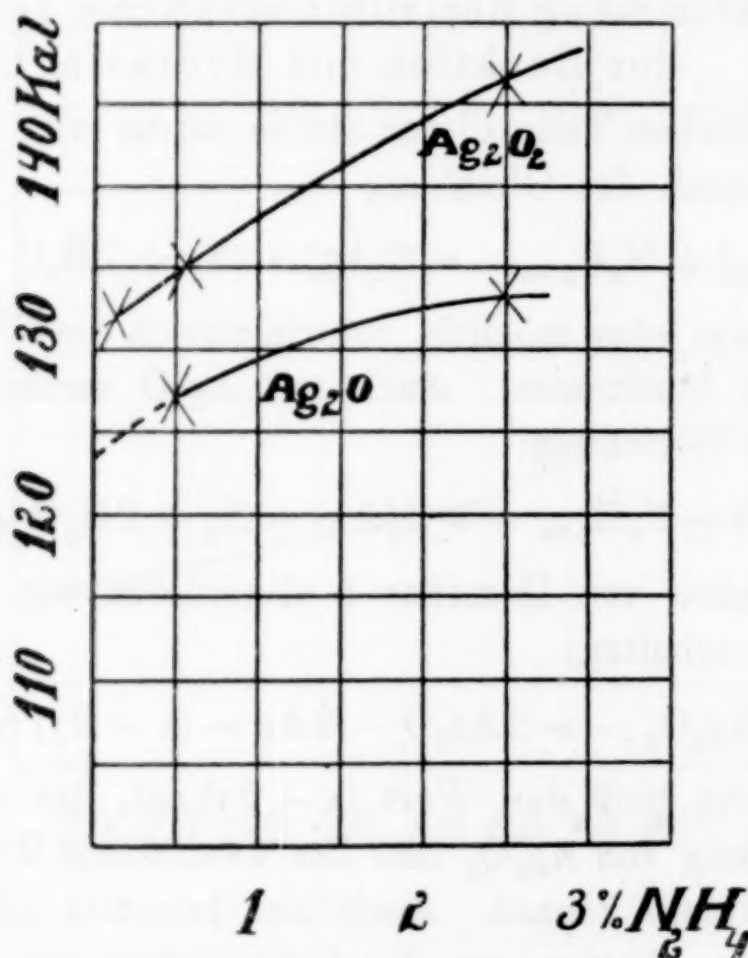
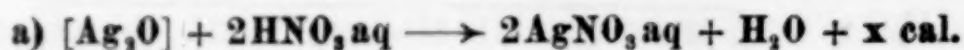


Fig. 4.

Beim Vergleiche beider Werte, nämlich der Bildungswärme, die aus der Lösungswärme in  $\text{HClO}_4$  mit 5440 cal ermittelt wurde, und der aus der Hydrazinreaktion = 5380 cal erkennen wir, daß sie nur um 60 cal differieren.

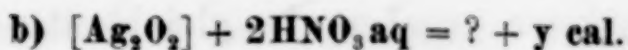
### 3. Wärmeverhältnisse bei Lösung von $\text{Ag}_2\text{O}$ und $\text{Ag}_2\text{O}_2$ in $\text{HNO}_3$ .

Ich benutzte 3,16 n- und 9,48 n-Säure.



Konzentration der $\text{HNO}_3$	6,3 %	19,9 %	58,3 %
Q/Mol cal . . . . .	12 252	14 609	22 567





Konzentration der $HNO_3$	19,9 %		58,3 %
	I. Messung	II. Messung	
$Q/\text{Mol cal.}$ . . . . .	12 794	12 437	19 187
$Q/\text{Mol cal im Mittel}$ . .	12 615		19 187

Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß die Lösungswärme beider Oxyde einerseits mit der Konzentration der  $HNO_3$  steigt, wie bei  $HClO_4$ , andererseits jedoch, daß die Werte für  $Ag_2O_2$  kleiner als die für  $Ag_2O$  sind, also ein Gegensatz zu  $HClO_4$  (vgl. Fig. 5) besteht.

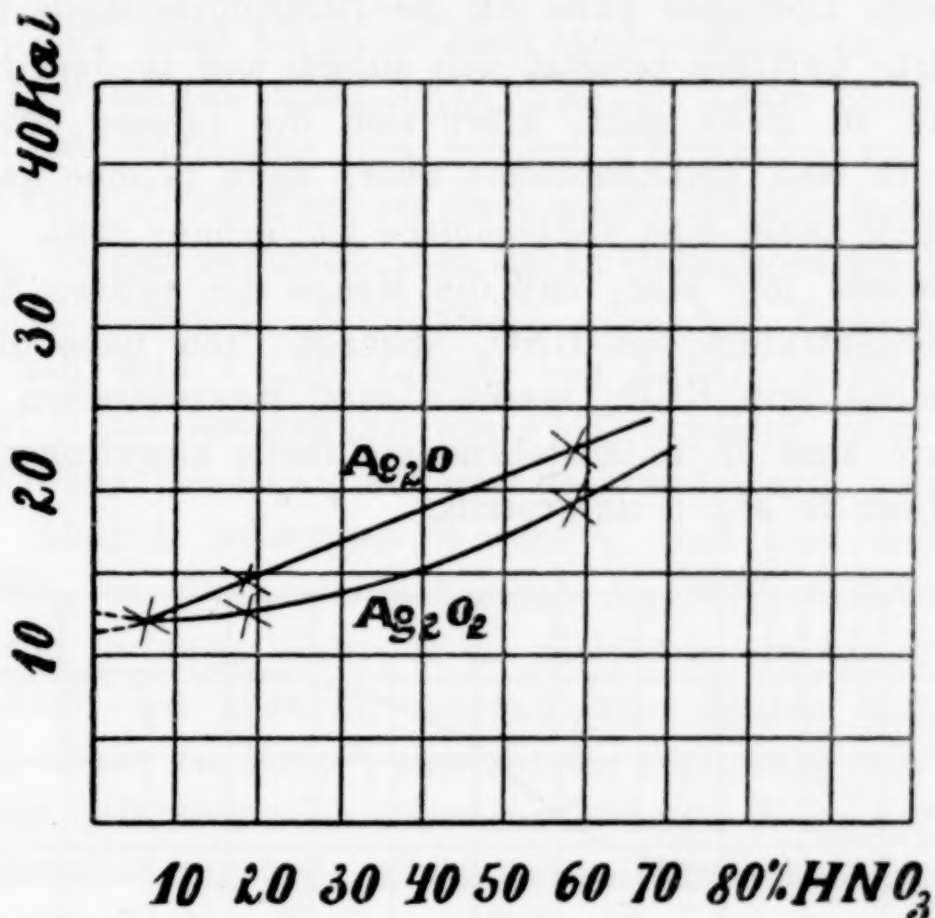
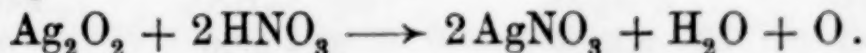
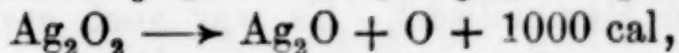
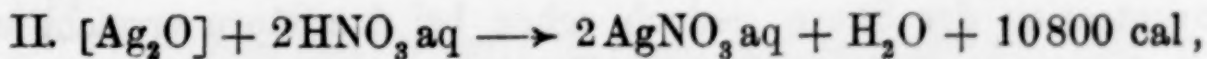
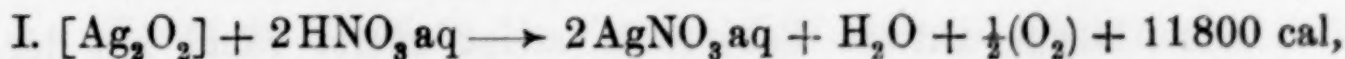


Fig. 5.

Es handelt sich hier gewiß noch um andere Prozesse als den nach der Gleichung:



Obwohl die Wärmeverhältnisse bei Lösung der Silberoxyde in  $HNO_3$  komplizierter als beim  $HClO_4$  sind, können wir bei Extrapolation der Kurven die Werte ermitteln, welche der unendlich verdünnten Säure entsprechen, und die Bildungswärme von  $Ag_2O_2$  berechnen.



Die Extrapolationen ergeben also gleichlautende Ergebnisse, wie vorher bei Perchlorsäure und Hydrazin.

Im Vorhergehenden war schon davon Erwähnung getan, daß sich bei Auflösung von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in  $\text{HNO}_3$  braune Lösungen bilden, welche starke Oxydationseigenschaften zeigen. Eine ganze Reihe organischer Stoffe, welche mit brauner Lösung in Berührung kommen, oxydieren, wobei sich die Lösung sofort entfärbt. Gleichfalls entfärbt sich die Lösung bei längerem Aufwärmen oder bei einer größeren Zugabe von Wasser. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in diesen Lösungen habe ich die Titrationsmethode mit Oxalsäure benutzt. Letztere zersetzt sich sofort, und in dem Maße, wie die Titration zu Ende geht, klärt sich die Lösung, die braune Farbe geht in eine gelblichbraune über, dann in eine ganz gelbe, und schließlich findet eine vollkommene Entfärbung statt. Aus Vorversuchen wurde mir klar, daß die Menge des aktiven Sauerstoffs von der Konzentration der  $\text{HNO}_3$  abhängt. Ich habe daher eine Reihe Versuche mit  $\text{HNO}_3$  verschiedener Konzentration gemacht. Die Resultate sind in untenstehender Tabelle eingetragen und auf dem Diagramm in Fig. 6 dargestellt.

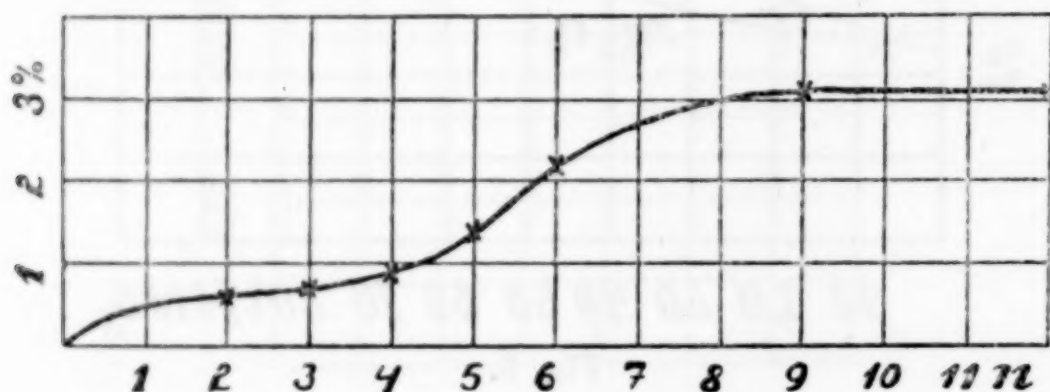


Fig. 6.

$\text{HNO}_3$	g $\text{Ag}_2\text{O}_2$	$\text{cm}^3 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	% aktiven O
2 n	0,2536	9,25 n/50	0,58
3 n	0,2518	10,65 n/50	0,68
4 n	0,2510	13,80 n/50	0,89
5 n	0,2520	21,20 n/50	1,35
6 n	0,2512	34,90 n/50	2,22
9 n	0,2536	49,70 n/50	3,14
12 n	0,2530	9,78 n/10	3,09
rauchende $\text{HNO}_3$	0,2518	9,10 n/10	3,15

Eine Menge aktiven Sauerstoffs steigt zuerst rapid mit der Konzentration der Säure, jedoch schon bei 9 n-Säure erreicht man einen bestimmten Maximalwert. Es war auch ersichtlich, daß die Stabilität der braunen Lösungen von ihrer Temperatur abhängt. Ich



habe daher die Auflösung mit rauchender Salpetersäure bei niedrigen Temperaturen durchgeführt:

Temperatur	g $\text{Ag}_2\text{O}_3$	cm <sup>3</sup> 1 n- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	% aktiven O
0,00° C	0,2506	1,69	5,39
-15,00° C	0,2516	1,84	5,84

Mit fallender Temperatur steigt daher die Menge des aktiven Sauerstoffs. Der theoretische Wert 6,40% ist nicht einmal bei sehr tiefer Temperatur zu erzielen. Noch bei -30° C ist die Sauerstoffentwicklung am Anfange bedeutend.

$\text{Ag}_2\text{O}_3$  ist nicht als reiner Stoff existenzfähig, und alle Produkte mit  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  enthalten auch  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . Es ist daher nicht erstaunlich, wenn bei der Auflösung von fertigen Präparaten von  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  oder schon bei ihrer Zubereitung im stark sauren Medium farbige Lösungen entstehen, welche natürlich auch starke Oxydationseigenschaften aufweisen [R. KEMPF<sup>1)</sup>, KÜHLING<sup>2)</sup>]. So hat BARBIERI<sup>3)</sup> festgestellt, daß eine 1%ige Lösung von  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{HNO}_3$  (D. = 1,4) bei -10° C bei Einwirkung von  $\text{PbO}_2$  oxydiert, oder noch besser bei Einwirkung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  auf eine farbige Lösung, welche  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  enthält. Ähnlich behauptet WATSON<sup>4)</sup>, daß eine farbige Lösung von  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  in  $\text{HNO}_3$  wahrscheinlich  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)_8$  enthält. Die Entstehung von farbigen Lösungen ist nicht nur ein spezieller Fall bei  $\text{HNO}_3$ . Auch bei anderen konzentrierten Säuren kommt derselbe Fall vor. Nach H. ROSE<sup>5)</sup> entsteht bei Auflösung von  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gelbbraune bis schwarze Lösung. Wenn wir zu  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  Natriumpersulfat zugeben, entsteht eine rosafarbige Lösung, welche sich mit organischen Stoffen entfärbt [BARBIERI<sup>6)</sup>]. Eine ähnliche granatfarbige Lösung habe ich auch bei  $\text{HClO}_4$  bemerkt. Ich habe nachgeforscht, ob die braune Lösung kolloidal, oder ob sie eine echte Lösung ist. Die mikroskopischen Beobachtungen mit Benutzung eines Kardioidkondensors haben uns gezeigt, daß die braune Lösung optisch leer ist.

Läßt man die braune Lösung bei -60° C zu einer schwarzen Masse erstarren und übertragen wir diese in eine größere Menge

<sup>1)</sup> Ber. 38 (1905), 3963; Zbl. 1906, I, 178.

<sup>2)</sup> Z. angew. Chem. 16, 1145; Zbl. 1904 154.

<sup>3)</sup> Atti dei Lincei (5) 15, I, 500; 16, II, 72; Zbl. 1906, II, 412; 1907, II, 1224.

<sup>4)</sup> Proc. Chem. Soc. 21, 297; J. Chem. Soc. 89, 578; Zbl. 1906, I, 328.

<sup>5)</sup> Handbuch d. anal. Chem., Leipzig 1867, I, 347.

<sup>6)</sup> l. c.

Wassers, so fällt sofort  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in einer feinen zerstreuten Form aus. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei gewöhnlicher Temperatur auf, wenn wir die braune Lösung in eine große Menge Wasser schütten.

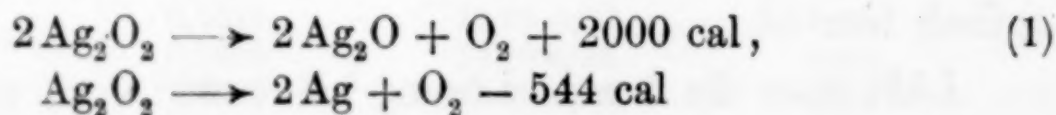
Die braune Lösung entfärbt sich, und an ihrer Stelle tritt ein schwarzes Pulver auf. Dieselben Beobachtungen machte schon SCHÖNBEIN.<sup>1)</sup> Bei Zugabe einer größeren Menge von Säure erhalten wir wieder die braune Lösung. Das ausgefallene Pulver ist daher  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

Entweder hydrolysiert sich  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  (ähnlich wie dies der Fall bei vierwertigen Bleisalzen ist), oder Wasser, in welchem  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  unlösbar ist, also als Fällungsmittel wirkt, so daß in  $\text{HNO}_3$  gelöstes  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  durch Überschuß von Wasser ausfällt.

Trotzdem es nicht gelungen ist, durch Auflösung von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in Salpetersäure  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  zu erzeugen, bin ich von der Existenz des  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  in der beschriebenen braunen Lösung überzeugt. In der Entstehung liegt vielleicht die Ursache der Anomalie der Wärmeverhältnisse bei der Auflösung von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in  $\text{HNO}_3$ . Die Existenz des  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  können wir vermuten, weil wirklich Salze des zweiwertigen Silbers dargestellt wurden. So beschreibt BARBIERI<sup>2)</sup> Salz mit Pyridin  $\text{AgS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{Py}$ . SCHALL und MELZER<sup>3)</sup> haben mittels anodischer Oxydation des  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$  unter gewissen Bedingungen  $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  gewonnen. Dieses Salz ist weiß, kristallinisch, und ergibt mit Wasser sofort schwarzes  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . Nach diesem ist  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ein normales Oxyd und kein Peroxyd, wie z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Seine Formel ist jedoch bis jetzt zweifelhaft. BARBIERI schreibt  $\text{AgO}$ , HEYES<sup>4)</sup> akzeptiert  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

#### Dissoziationstensionen des $\text{Ag}_2\text{O}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur.

Wenn wir aus den calorimetrischen Messungen die Wärmetönungen der Reaktionen



kennen, können wir gemäß der abgekürzten Formel von NERNST

$$\log p_{\text{O}_2} = - \frac{Q}{4,571 T} + 1,75 \log T + 2,8$$

<sup>1)</sup> *J. prakt. Chem.* 74, 325; *J. B.* 1858, 189.

<sup>2)</sup> *Gaz.* 42 (1912), P. II, 7.

<sup>3)</sup> *Z. Elektrochem.* 28 (1922), 476.

<sup>4)</sup> *Phil. Mag.* (5) 25 (1888), 221.



Dissoziationstensionen des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur berechnen und entscheiden, ob das  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  im Falle, daß die berechnete Tension kleiner als 1 Atm. ist, unter wirklich stabile Oxyde, oder im Falle, daß die berechnete Tension größer ist, unter Oxyde, welche durch Einwirkung passiver Widerstände zeitweilig stabil sind, gehört. Aus der Gleichung von NERNST ergibt sich:

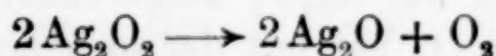
$$p_{\text{O}_2(25^\circ \text{C})} = 3,96 \times 10^3 \quad (1)$$

$$p_{\text{O}_2(25^\circ \text{C})} = 1,37 \times 10^3 \quad (2)$$

Aus den ungemein hohen relativen Werten des hier berechneten Druckes ersehen wir, daß  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur nicht existenzfähig ist, und daß seine Existenz im Sinne der Thermodynamik einen Zwangszustand vorstellt. Nach dem sehr hohen Druck ist es ganz gleich, ob die Berechnung desselben mehr oder weniger richtig ist. Daraus sehen wir, daß ein Versuch, die Dissoziationstensionen des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zu messen, bestimmt scheitern muß. Wir können solche große Drucke absolut nicht messen. Studieren kann man nur den Verlauf der nicht umkehrbaren Dissoziation der  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

#### Der Verlauf der Dissoziation des $\text{Ag}_2\text{O}_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

Den Verlauf der Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  können wir nach der Menge des entstehenden Sauerstoffs in gewissen Zeitintervallen verfolgen. Durch Analyse von sehr vielen Produkten wurde konstatiert, daß die Dissoziation nur gemäß der Gleichung



glatt verläuft.

Tabelle 5.

I. Messung 155° C, 4,6562 g $\text{Ag}_2\text{O}_2$			II. Messung 174° C, 2,0035 g $\text{Ag}_2\text{O}_2$		
Stunden	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> für 100 g $\text{Ag}_2\text{O}_2$	Stunden	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> für 100 g $\text{Ag}_2\text{O}_2$
0,33	7,40	158,93	0,16	7,83	390,86
0,59	15,01	322,37	0,31	39,00	1946,59
0,83	39,47	847,69	0,50	56,40	2815,07
1,16	69,63	1495,43	1,00	72,30	3608,68
1,50	96,86	2080,24	2,00	78,50	3918,14
3,00	156,11	3352,73	4,00	81,60	4072,87
17,50	191,10	4104,20	19,00	85,20	4252,55
19,00	192,30	4129,98	24,00	85,63	4274,02

Aus einer graphischen Darstellung der Resultate in Tab. 5 können wir ersehen, daß der Verlauf der Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ganz analog dem Verlaufe der Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  oder  $2\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$  ist.<sup>1)</sup> Die Ergebnisse des Messens bei  $100^\circ\text{C}$  sind in Tab. 6 eingetragen. Das  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zersetzt sich langsam bei  $100^\circ\text{C}$ . Die Geschwindigkeit des Zersetzens bei dieser Temperatur hängt selbstverständlich nicht von dem Drucke des Sauerstoffs ab, weil sie bei atmosphärischem Drucke gleich ist wie beim Vakuum. Metallisches Silber beschleunigt die Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  nicht.

Tabelle 6.

Vakuum		bei atmosphärischem Drucke			
Tage	% $\text{O}_2$	$\text{Ag}_2\text{O}_2$		$\text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{Ag}$	
		Tage	% $\text{O}_2$	Tage	% $\text{O}_2$
4	0,55	7	1,62	7	1,62
10	2,02	10	2,72	10	2,72
16	3,64	13	3,62	13	3,57
20	4,45	18	4,67	18	4,72
28	5,34	23	5,25	23	5,28

#### Zersetzung des $\text{Ag}_2\text{O}_2$ mit heißem Wasser.

In einen ERLLENMEYER'schen Kolben, mit einem eingeschliffenen Rückflußkühler versehen, wurde ein bestimmtes Quantum Wasser eingemessen und mit  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  immer 25 Minuten gekocht. Das zurückgebliebene  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  wurde filtriert, getrocknet und analysiert. Das im Filtrate enthaltene Silber wurde als  $\text{AgCl}$  abgeschieden und die gefundene Silbermenge auf  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  umgerechnet. Die ganze so gefundene Menge von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  hat mit der in Arbeit genommenen genau übereingestimmt.

0,5 g  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , 15 Minuten gekocht

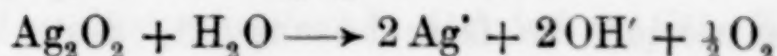
$\text{cm}^3$ Wasser	% $\text{Ag}_2\text{O}_2$ durch Kochen zersetzt	% des Totalsauerstoffs im gebliebenen $\text{Ag}_2\text{O}_2$
25	1,89	12,98
25	1,80	12,90
100	2,77	12,93
300	4,45	12,88
300	4,39	12,92
500	5,76	12,97
500	5,69	12,90

Wenn wir auf die Abszisse eine Menge Wasser und auf die Ordinate den Verlust von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  auftragen, so sehen wir, daß die

<sup>1)</sup> Vgl. FRANZ JIRSA, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 130.



Menge des zerlegten  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  mit steigender Menge Wasser zunimmt, beinahe linear. Diese erstaunliche Abhängigkeit ist nicht leicht zu erklären. Wenn sich z. B.  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  nach Schema



zerlegt, entweicht Sauerstoff und die Reaktion verläuft weiter in einer Richtung. Wir setzen daher voraus, daß die Menge des zerlegten  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  in derselben Zeit gleich wird, ohne daß wir auf die Menge des Wassers Rücksicht nehmen. Ich habe dazu folgende Versuche gemacht.

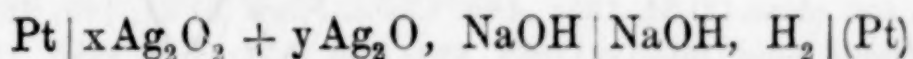
1. 300 cm<sup>3</sup> wurden mit  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  gekocht und das zurückgebliebene  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  abfiltriert. Das Filtrat (d. i. Lösung von  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) wurde abermals zu einer neuen Zersetzung von einem neuen Quantum von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  benutzt. In diesem Falle betrug der Verlust 3,29%, um 1% weniger als bei reinem Wasser.

Ähnlich zersetzte sich beim Kochen von 300 cm<sup>3</sup> einer etwa 2%igen Lösung  $\text{AgNO}_3$  nur 3,47% von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . In beiden Fällen enthielt das zurückgebliebene  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  12,91% Sauerstoff (die Theorie verlangt 12,92%).

2. Durch Kochen mit 300 cm<sup>3</sup> 1/n-NaOH wurde ein Verlust von 4,39% festgestellt, also ebensoviel wie in reinem Wasser (4,42%). Jetzt erst können wir nun erklären, warum sich aus  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  durch kochendes Wasser  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  bereiten läßt, obzwar sich  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  bei 100° C zersetzt. Die Zersetzung des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  mit einem bestimmten Quantum kochenden Wassers wird daher aufgehalten, sobald das Wasser mit  $\text{AgOH}$  gesättigt ist. Das leicht lösliche  $\text{AgOH}$  kann dann das zurückgebliebene  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  nicht entwerten, weil es sich leicht durch Filtration entfernen läßt.

**Die Bildung von festen Lösungen  $x\text{Ag}_2\text{O}_2 + y\text{Ag}_2\text{O}$   
bei der Dissoziation  $2\text{Ag}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2$ .**

Wenn sich bei der Dissoziation keine feste Lösungen bilden würden, wäre die EMK der Kombination



für eine bestimmte Temperatur solange konstant und unabhängig vom Verhältnis  $x/y$ , solange  $x$  gleich Null ist, weil die EMK dieser Kombination einzig und allein durch die konstante Dissoziations-tension des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  bei bestimmter Temperatur gegeben ist. Bilden sich aber feste Lösungen, wenn ein bestimmter Teil des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  sich bei höheren Temperaturen zersetzt, so kommt die EMK nach Ab-

kühlung auf die ursprüngliche Temperatur nicht mehr zurück, sondern ist viel tiefer, weil jetzt eine tiefere Tension als bei reinen Stoffen gegeben ist. Ein je größeres Quantum  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  man zersetzt, oder je konzentrierter die feste Lösung ist, desto niedriger wird auch die Tension sein. Ebenso wird auch die EMK bei der genannten Kombination niedriger. Wie die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zeigen, kommt die EMK der Kombination  $\text{Ag}_2\text{O}_2 | \text{NaOH} | \text{H}_2$  bei steigender Temperatur und wiederholter Abkühlung nicht zurück, ein Beweis, daß bei Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  sich wirklich feste Lösungen bilden.

I. Kombination  $\text{Ag}_2\text{O}_2 | \text{NaOH} | \text{H}_2$ .

$t^\circ \text{C}$	$+ E_h$
25,55	1,4313 $\uparrow$
29,93	1,4297 $\uparrow$
$\downarrow$ 30,33	1,4299 $\uparrow$

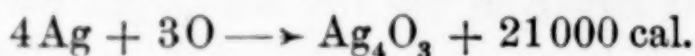
II. Kombination  $\text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{O} | \text{NaOH} | \text{H}_2$   
(50 % + 50 %)

$t^\circ \text{C}$	$+ E_h$
$\downarrow$ - 1,55	1,4385 $\uparrow$
$\downarrow$ + 30,20	1,4286 $\uparrow$
$\uparrow$ - 1,55	1,4365 $\downarrow$
$\downarrow$ + 30,00	1,4279 $\uparrow$
$\uparrow$ - 1,50	1,4351 $\downarrow$

Reaktion der Silberoxyde mit Wasserstoffperoxyd.

BERTHELOT<sup>1)</sup> sagt, daß durch Einwirkung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Ag}_2\text{O}$  ein unbeständiges  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  entsteht, welches sich zu  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_4\text{O}_3$  zersetzt.

BERTHELOT gibt sogar die Verbindungswärme des Oxydes  $\text{Ag}_4\text{O}_3$ .



Gegenüber diesem behaupteten MULDER<sup>2)</sup> und RIEGLER<sup>3)</sup>, daß  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  nur  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt und selber sich nicht ändert. THENARD<sup>4)</sup> und TH. BAYLEIGH<sup>5)</sup> behaupten wieder das Gegenteil und sagen, daß

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. (2) 34, 135; Ann. Chim. Phys. (5) 21, 146, 164; (7) 23 52; (7) 25, 78; Compt. rend. 90, 572; 132, 897; 133, 555; J. B. 1880, 137, 250, 251, 359; Zbl. 1901, I, 1036, II, 1144. Siehe auch BERTHELOT, Thermochemie II, 368, Paris 1897.

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 129; Zbl. 1898, II, 267; Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 388; Zbl. 1904, I, 12.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. sci. fiz. Bukarest 4, 78; Zbl. 1895, II, 545.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. 9 (1818), 93.

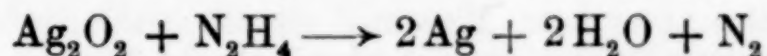
<sup>5)</sup> Phil. Mag. (5) 7, 126; J. B. 1879, 180.



$\text{Ag}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  mehr Sauerstoff entwickelt als bei der Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Wasser, und daß das gebildete Silber nicht weiter oxydiert. Ähnlich bestreiten auch BAEYER und VILLIGER<sup>1)</sup> gänzlich die Existenz des BERTHELOT'schen Oxydes  $\text{Ag}_4\text{O}_3$ . Es entsteht nur die Reduktion auf metallisches Silber. Diese Anschauung ist auch die richtige. Tauchen wir Elektroden  $\text{Pt}|\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Pt}|\text{Ag}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Pt}|\text{Ag}_2\text{O}_3$  in Lauge mit Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein, so entsteht eine Entwicklung von Sauerstoff und gleichzeitig ein schnelles Sinken des Potentials der Elektroden auf Null zum Beweise, daß die Oxyde durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziert worden sind.

### Zusammenfassung.

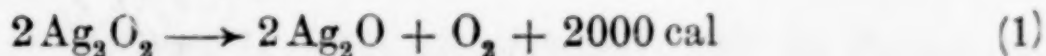
1. Die Bestimmung des Sauerstoffs im Oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  war bis jetzt nur durch die genaue gasometrische Methode möglich. Es wurde eine rasche und genaue Titrationsmethode mit Kaliumjodid gefunden, welche die Ergebnisse auf 0,01% genau angibt. Gleichzeitig wurde die Reaktion des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  mit Hydrazin studiert und gefunden, daß beide Stoffe glatt nach dem Schema



reagieren. Durch dieses Schema ist die Möglichkeit einer Bestimmung des Totalsauerstoffs in  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  entweder durch die acidimetrische Methode oder durch eine volumetrische Methode gegeben. Die Zersetzung mit Hydrazin verläuft im Vergleiche zu der Auflösung durch Säure bereits auf kaltem Wege.

2. Die Bestimmung der Bildungswärme des Oxydes  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ist keine leichte Aufgabe. Es zeigt sich eine enorme Abhängigkeit der Lösungswärme des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  von der Konzentration der Säuren. Daher war es unmöglich, direkt aus den gemessenen Werten die Bildungswärme des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zu berechnen. Auch bei der Reaktion mit Hydrazin steigt die Lösungswärme mit der Konzentration des Hydrazins. Es war daher nötig, die Bildungswärme mittels Extrapolation für unendlich verdünnte Lösungen zu berechnen.

Aus den Messungen ergibt sich:



gemäß der Gleichung von NERNST:

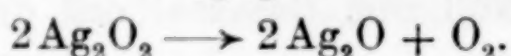
$$p_{(\text{O}_2)} 25^\circ \text{C} = 3,96 \times 10^8 \text{ für (1)}$$

$$p_{(\text{O}_2)} 25^\circ \text{C} = 1,37 \times 10^3 \text{ für (2).}$$

<sup>1)</sup> Ber. 34 (1901), 2769; Zbl. 1901, II, 1040.

3.  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  löst sich in Säuren immer nach zwei Schemen. Erstens entsteht Silbersalz mit Sauerstoffentweichung, oder ein Teil des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  löst sich ohne Zersetzung in eine farbige Lösung auf. Die Menge des ohne Zersetzung gelösten  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ist desto größer, je konzentrierter die Säure und je tiefer die Temperatur ist. Es handelt sich nicht um kolloidale Lösungen. Bei Verdünnung mit Wasser fällt  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  aus der Lösung aus.

4. Die Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  verläuft gemäß der Gleichung



Der Verlauf dieser Dissoziation ist ganz analog der Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Durch Messung der elektromotorischen Kräfte wurde bewiesen, daß bei Dissoziation des  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  feste Lösungen  $x\text{Ag}_2\text{O}_2$ ,  $y\text{Ag}_2\text{O}$  entstehen. Die Zersetzung mit Wasser bei  $100^\circ\text{C}$  verläuft nicht bis zum Ende, sondern hört nach Sättigung von  $\text{AgOH}$  auf. Die Menge des zersetzten  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  steigt daher mit wachsender Menge von Wasser linear. Das zurückgebliebene Präparat hat genau die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

*Prag, Privatlaboratorium für physikalische Chemie, Mikulandská 3.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1926.



## Studien über höhere Silberoxyde. III.

### Oxydation des Silbers durch Ozon.

FRANZ JIRSA und JAROSLAUS JELINEK.

Mit einer Figur im Text.

SCHÖNBEIN<sup>1)</sup> wirkte auf metallisches Silber mit durch feuchten Phosphor ozonisierter Luft ein und erzielte ein schwarzes Produkt, das mit HCl Chlor entwickelte und 87% Ag und 13% O enthielt, was der Formel AgO entsprechen würde. MANCHOT und KAMP-SCHULTE<sup>2)</sup> wiederholten diesen Versuch, und zwar mit Ozon, das mit Hilfe der SIEMENS'schen Röhre dargestellt wurde, und sie konstatierten, daß das Optimum der Reaktion bei trockenem Ozon bei 240° C liegt, daß feuchter Ozon gleich wirkt, daß mit der Ozonkonzentration auch der Effekt wächst, daß Spuren von Verunreinigungen (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt) katalytisch wirken und das Silber bereits in der Kälte schwarz wird und schließlich, daß das oxydierte und ausgeglühte Silber in der Kälte schon reagiert. Über die Zusammensetzung des Produktes berichten sie nichts.

J. SCHIEL<sup>3)</sup> bemerkt, daß bei Einwirkung von Ozon auf Ag<sub>2</sub>O Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht. Analytische Belege konnte ich nicht ermitteln. Über die Entstehung von Superoxyd berichtet MAILFERT,<sup>4)</sup> der die Wirkung von Ozon auf verschiedene Metalle und auch auf Silber-salze studierte. Diese Studie ist allerdings rein qualitativer Natur. Gleicher Art sind die Arbeiten von TROOST und HAUTEFEUILLE,<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> *Journ. f. prakt. Chem.* 74 (1858), 325; *Jahresber. über die Fortschritte der Chemie* 1858, 189; *Zentralbl.* 1858, 778.

<sup>2)</sup> *Ber.* 40 (1907), 2891—2898; *Zentralbl.* 1907, II, 578.

<sup>3)</sup> *Ann. d. Chem. und Pharm.* 142 (1864), 322; *Jahresber. über die Fortschritte der Chem.* 1864, 118; *Zentralbl.* 1865, 144; *Bull. soc. chim.* (2) 3, 286; *Phil. Mag.* (4) 29, 376.

<sup>4)</sup> *C. r.* 94, 860; *J. B.* 1882, 224.

<sup>5)</sup> *Ber.* 10 (1877), 1172.

VOLTA,<sup>1)</sup> THIELE,<sup>2)</sup> ERDMANN,<sup>3)</sup> FREMY,<sup>4)</sup> WELTZIEN,<sup>5)</sup> HOUZEAU,<sup>6)</sup> ARNOLD und MENTZEL,<sup>7)</sup> BERTHELOT.<sup>8)</sup> Die Angabe SCHÖNBEIN's und SCHIELE's, daß das Silber bzw.  $\text{Ag}_2\text{O}$  bis zu  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  oxydierbar ist, rief nach einer Revision. Ferner handelte es sich um ein Studium des Oxydationsverlaufes sowie um Ermittlung, ob die Oxydation bis zu  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  verläuft. Bei Lösung dieser Aufgabe bot mir die Potentialmessung der Oxydationsprodukte eine sichere und verlässliche Hilfe.

### Oxydation von metallischem Silber.

1. Ozonwirkung auf kompaktes Silber. Es wurde der SCHÖNBEIN'sche Versuch reproduziert (bei gewöhnlicher Temperatur). In ein Glasrohr wurde ein Silberstab von möglichst reiner Oberfläche eingeschoben (eine absolut reine Oberfläche nach MANCHOT läßt sich für den vorliegenden Zweck nicht realisieren). Durch die Röhre wurde trockenes Ozon geleitet, das mittels des SIEMENS-HALSKE'schen Apparates erzeugt wurde, welcher aus 5 Ozonisierungsröhren und einem Transformator für 5000 Volt besteht, der durch Wechselstrom von 50 Perioden und 120 Volt bedient wurde. Die in den Ozonisor geleitete Luft wurde durch einen Ventilator zuerst über konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zwecks Trocknung geleitet und nach der Ozonisierung durch Lauge gepreßt, um von der gleichzeitig mit Ozon gebildeten Salpetersäure befreit zu werden. Konstatiert wurde, daß tatsächlich bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation von kompaktem Silber sehr gering ist und von undefinierbaren Eigenschaften der Oberfläche des reagierenden Silbers abhängt. Ich kann die Beobachtung MANCHOT's bestätigen, daß oxydiertes und ausgeglühtes Silber wenigstens im ersten Oxydationsstadium sehr rasch oxydiert. Gewöhnlich bildete sich ein gelblicher Überzug, der bei Eintauchen in Lauge schwarz wurde. Später entstand eine schwarze Kruste. Das Potential des so oxydierten Silberstabes war in 1 n-NaOH stets nur + 1,17 Volt (gegen die  $\text{H}_2$ -Elektrode).

<sup>1)</sup> *Gaz. chim.* 9, 521; *Jahr. über d. F. d. Ch.* 1879, 192; *Ber.* 13 (1880), 1018, 1020.

<sup>2)</sup> *Zentralbl.* 1906, I, 594; *Z. öff. Chem.* 12, 11.

<sup>3)</sup> *Ber.* 37 (1904), 4739.

<sup>4)</sup> *C. r.* 61 (1865), 939.

<sup>5)</sup> *Jahresber. d. Chem.* 1866, 261.

<sup>6)</sup> *Ann. de Chimie et de Phys.* (3) 62 (1861), 129.

<sup>7)</sup> *Ber.* 35 (1902), 1324; *Zentralbl.* 1906, I, 594.

<sup>8)</sup> *C. r.* 90, 572; *Ann. chim. Phys.* (5) 21, 146, 164; *J. B.* 1880, 359; *Bull. soc. chim.* (2) 34, 135.



Es gelang mir nicht, ein höheres Potential zu messen. Wahrscheinlich oxydiert Ozon kompaktes Silber zuerst zu  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Auch bei Anodenpolarisation von Silber in Lauge gelangten wir nicht zum konstanten Werte von + 1,40 Volt, wenn die versilberte Platinanode nicht vollständig oxydiert ist. Solange metallisches Silber vorhanden ist, sinkt das Potential rasch auf den dem Oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}$  entsprechenden Wert. Der Moment, wo alles Silber auf der Platinanode in Oxyde übergeführt ist, verrät sich durch merkliches Abspringen der Oxydschicht vom Platin. Wenn der unterste Silberüberzug nicht vollständig oxydiert ist, haften die Oxyde zäh an der Anode und springen nicht ab.

2. Die Ozonwirkung auf pulverisiertes Silber. Die Oxydation von Silber durch Ozon ist durch passive Widerstände gehemmt. Diese bewirken, daß die Oxydation nur mit geringem Effekte und nur bis zu  $\text{Ag}_2\text{O}$  als Endprodukt verläuft. Die passiven Widerstände können allerdings auch nur rein mechanischen Charakters sein, da es sich um eine Reaktion von Gas mit einem festen Körper handelt. Bei Benützung von pulverisiertem Silber verringern wir die passiven Widerstände. In der folgenden Tabelle bedeutet: I. kompaktes Silber, II. Silberschwamm aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  durch Ausbrennen bei  $500^\circ\text{C}$  (amorphes Silber), III. Pulverisiertes Silber aus Silberoxyd durch Reduktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Trocknen bei  $250^\circ$  (amorphes Silber), IV. Silberschwamm aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösung an der Kathode nach Waschen und Trocknen bei  $250^\circ\text{C}$  (kristallinisches Silber).

Oxydation mit trockenem Ozon.

Form des Silbers	Das Gewicht bei Beginn d. Versuches in g	Das Gewicht des oxydierten Metalles in g	Der Zuwachs an Sauerstoff für 100 g	Bemerkungen
I.	11,8943	11,8946	0,0025	Dauer der Oxydation 48 Stunden
II.	7,5457	7,6162	0,9345	Dauer der Oxydation 48 Stunden ohne Mischen
III.	1,6365	1,8303	11,8420	Dauer der Oxydation 12 Stunden mit Mischen
IV.	2,4615	2,4967	1,4300	Dauer der Oxydation 48 Stunden ohne Mischen

Der größte Effekt wurde mit III. erzielt, dessen Charakter bei entsprechender Anordnung eine ausgiebige Berührung der oxydierten Substanz mit dem Ozon ermöglicht. Die bei Oxydation dieses Silbers erhaltenen Präparate waren schwarzblau, machten aus Jodkali-

lösungen Jod frei und entwickelten schon mit reinem Wasser stürmisch Sauerstoff. Die Potentialmessung in 1 n-KOH ergab die Resultate:

Zeit des Eintauchens in Lauge	+ $E_h$	Sauerstoffentwicklung
1 Minute	1,57 Volt	bemerkbar
5 Minuten	1,56 "	"
10 "	1,46 "	unbemerkbar
15 "	1,45 "	"
20 "	1,43 "	"
60 "	1,43 "	"
1440 "	1,43 "	"

Es ist zu sehen, daß das Potential nicht konstant ist, doch hält sich eine gewisse Zeit der Wert + 1,57 Volt. Pulverisiertes Silber läßt sich also bis auf  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  oxydieren.

#### Ozonwirkung auf $\text{Ag}_2\text{O}$ und $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

1. Eine versilberte Platinelektrode wurde in Lauge so lange anodisch oxydiert, bis ihr Potential im stromlosen Zustande konstant + 1,40 Volt betrug, dann wurde sie auf 10 Minuten in kochenden Alkohol gebracht, um das  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zu  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu reduzieren. Die so präparierte Elektrode wurde mit Wasser abgespült, im trockenen Luftstrome getrocknet und 10 Minuten der Wirkung von trockenem Ozon ausgesetzt. Schon nach kurzer Zeit wurde beobachtet, daß das Potential stieg und auf dem konstanten Werte + 1,40 Volt verblieb. Danach wurde die Elektrode  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  längerer Wirkung von trockenem Ozon ausgesetzt. Die Potentialmessung in Lauge ergab wieder ein Steigen des Potentials bis auf den Wert + 1,57 Volt. Allerdings folgte eine merkliche Sauerstoffentwicklung und damit ein rasches Sinken des Potentials bis auf + 1,40 Volt. Der Verlauf der Oxydation von Silber mittels Ozon ist analog der Anodenoxydation in Lauge stufenweise, über  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  bis zu  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Durch Anodenoxydation von Silber läßt sich stabiles  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  nicht herstellen, da bei Unterbrechung des polarisierenden Stromes momentan das Potential auf + 1,40 Volt herabsinkt. Demgegenüber läßt sich mittels trockenen Ozons stabiles  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  darstellen. Die Potentialmessung kann allerdings nicht darüber entscheiden, ob das Produkt der Oxydation ein reiner Stoff oder eine feste Lösung vielleicht niedrigerer Oxyde in  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  ist.

2. In dem Apparat Fig. 1 wurden 5 g trockenes pulverisiertes  $\text{Ag}_2\text{O}$  gebracht und durch einen kräftigen Strom trockenen Ozons ununterbrochen aufgewirbelt. Das braune  $\text{Ag}_2\text{O}$  färbte sich rasch



dunkelgrau und nahm später blauschwarze Tönung an. Die Präparate schäumten mit Wasser und entwickelten stürmisch Sauerstoff. Im Momente des Eintauchens in Lauge betrug das Potential +1,57 Volt und sank rasch auf den konstanten Wert +1,43 Volt. Titrimetrisch bestimmte ich die Menge aktiven Sauerstoffes:

Dauer der Einwirkung des Ozons	% des aktiven O
10 Minuten	0,34
2 Stunden	1,86
2,5 „	2,55

3. In den bereits erwähnten Apparat wurde fein zerriebenes  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  gebracht und wiederum trockenes Ozon durchgeleitet. Die nach mehrstündiger Einwirkung erhaltenen Präparate schäumten nicht mit Wasser, und auch titrimetrisch wurde in keinem Falle Zunahme von aktivem Sauerstoff festgestellt. Das reine  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ließ sich also durch Ozon nicht weiter oxydieren.

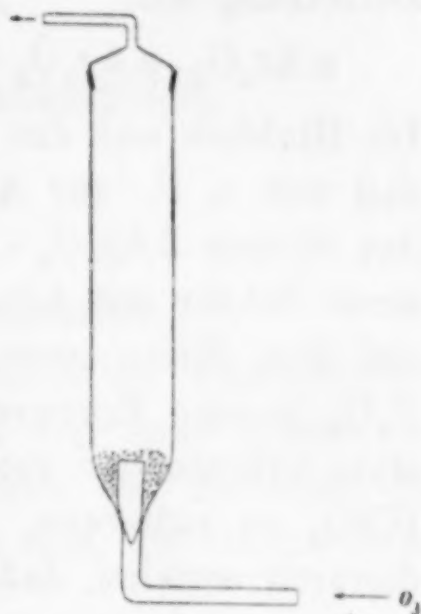
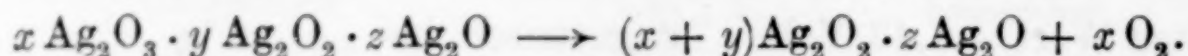


Fig. 1.

### Zusammenfassende Betrachtungen.

Aus den hier geschilderten Versuchen schließe ich, daß das bei gewöhnlichen Verhältnissen als reiner Stoff nicht existierende  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  in Form einer festen Lösung dargestellt werden kann. Die aus metallischem Silber oder aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  durch Einwirkung von trockenem Ozon entstehenden Präparate können nicht das reine  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  vorstellen, auch wenn die Oxydation quantitativ verlief. Es handelt sich vielmehr um feste Lösungen  $x \text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot z \text{Ag}_2\text{O}$ . Das Verhältnis  $x:y:z$  kann je nach Wirkungsgrad der Ozonoxydation variabel sein. Mit steigender Konzentration von  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  sinkt allerdings die Stabilität der Präparate. Eben der Umstand, daß durch Einfluß passiver Widerstände sich das gesamte Silber bzw.  $\text{Ag}_2\text{O}$  quantitativ nicht zu  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  oxydieren läßt, ermöglicht die weitere Oxydation eines bestimmten Teiles von  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  zu  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Ich schließe daher, daß die feste Lösung  $x \text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Ag}_2\text{O}_2$  nicht existenzfähig ist, sondern bloß die Lösung  $x \text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot z \text{Ag}_2\text{O}$ . Diese kann allerdings nur dann gebildet werden, wenn die Oxydation von  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht quantitativ verläuft, das heißt, wenn ein bestimmter Teil von  $\text{Ag}_2\text{O}$  der Oxydation nicht unterliegt. So können wir uns auch die erwiesene Tatsache erklären, daß 100%iges  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  sich mittels Ozon

nicht höher oxydieren läßt, also keinen weiteren Sauerstoff mehr aufnimmt. Die Systeme  $x \text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot y \text{Ag}_2\text{O} \cdot z \text{Ag}_2\text{O}$  können nur mittels trockenen Ozons dargestellt werden. Mit Wasser tritt stets folgende Zersetzung ein:



Im Hinblick auf das hier Gesagte erachte ich als ausgeschlossen, daß sich z. B. aus  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  mittels Lauge  $\text{AgNO}_3$  entfernen und das System  $2 \text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O}_2$  sich isolieren ließe.  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  wurde in einer Schale mit Lauge verrieben und dann abermals mit Lauge auf dem Filter gewaschen. Dann wurde es nach Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  in eine Eprouvete gebracht und rasch kräftig erhitzt. Die stets auftretenden roten Dämpfe bewiesen, daß es nicht gelang, die  $\text{HNO}_3$  zu entfernen. Dies läßt sich, wie wir bereits wissen, bloß dadurch erzielen, daß das gesamte  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  durch Kochen mit Wasser zersetzt wird.

*Prag, Privatlaboratorium für physikalische Chemie, Mikulandská 3.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1926.



## Über Adsorption Nr. II.

## Kinetische Theorie der Gasadsorption.

Von A. MAGNUS.

Mit 2 Figuren im Text.

## 1. Die kritische Adsorptionstemperatur.

LORENZ und LANDÉ<sup>1)</sup> haben in ihrer Theorie der Gasadsorption den Beweis zu erbringen versucht, daß die von einer Fläche auf Gasmoleküle ausgeübte Anziehungskraft durch die Annahme gedeutet werden kann, daß die Moleküle Dipole sind, die entsprechend

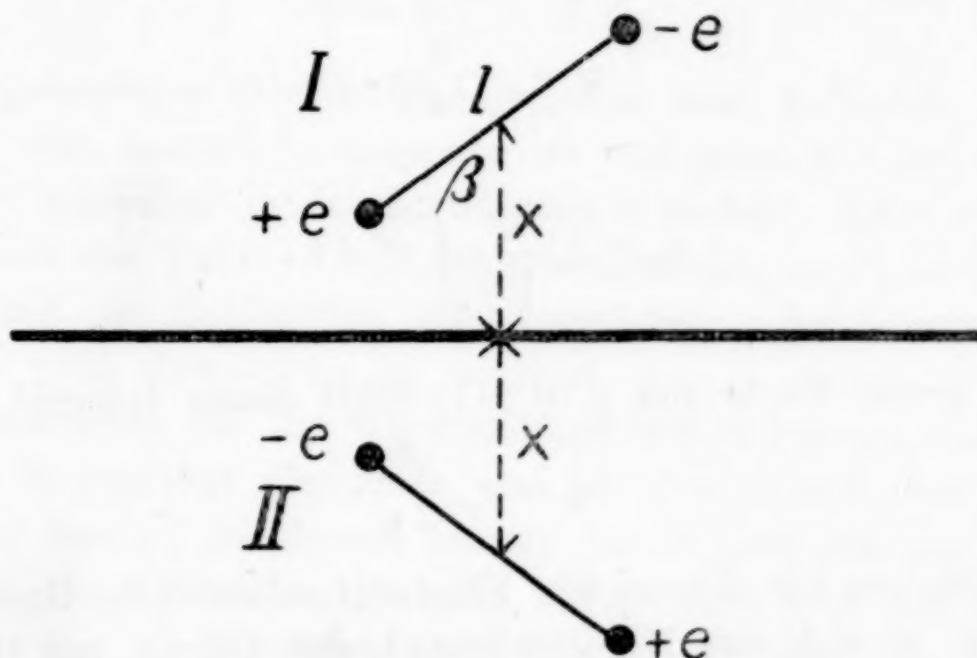


Fig. 1.

den Lehren der Elektrostatik ihr an der leitend gedachten Fläche mit vertauschten Polen gespiegeltes Bild anziehen. Da die Zahlenfaktoren in der erwähnten Arbeit noch einer, wenn auch nur unwesentlichen Korrektur bedürfen, sei die Ableitung in aller Kürze hier nochmals gegeben.

Der Dipol I (Fig. 1) von der Länge  $l$  und sein Spiegelbild II haben gegeneinander das Potential:

$$\varphi = \frac{2e^2}{\sqrt{4x^2 + l^2 \sin^2 \beta}} - \frac{e^2}{2x + l \cos \beta} - \frac{e^2}{2x - l \cos \beta}.$$

<sup>1)</sup> R. LORENZ u. A. LANDÉ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **125** (1922), 47.

Unter der Voraussetzung  $x \gg l$  führt dies zu:

$$\varphi = -\frac{e^2 l^2}{8 x^3} (1 + \cos^2 \beta) = -\frac{a}{x^\mu} (1 + \cos^2 \beta),$$

wenn wir  $\frac{e^2 l^2}{8} = a$  und den Exponenten  $3 = \mu$  setzen.

Die Konzentration  $c_x(\beta)$  der zur Stellung  $\beta$  gehörigen Dipole finden wir dann zu:

$$c_x(\beta) = c_\infty(\beta) e^{\frac{a}{x^\mu k T} (1 + \cos^2 \beta)}.$$

Die mittlere Molkonzentration der zu allen Stellungen  $\beta$  gehörigen Molekeln wird:

$$c_x = c_\infty \int_0^1 e^{\frac{a}{x^\mu k T} (1 + \cos^2 \beta)} d \cos \beta.$$

Oder für

$$y = \frac{a}{x^\mu k T}$$

$$c_x = c_\infty \frac{e^y}{\sqrt{y}} \int_0^{\sqrt{y}} e^{u^2} du.$$

Für große Werte von  $y$  ( $y \gg 1$ ) führt dieses Integral zu:

$$c_x = c_\infty \frac{e^{2y}}{2y}.$$

Bezeichnen wir die an der Fläche  $O$  adsorbierte Gasmenge in Molen mit  $A$  und den Mindestabstand der Dipole von  $O$  mit  $x_0$ , so wird:

$$A = O \int_0^\infty (c_x - c_\infty) dx.$$

Einführung von  $y$  als Variable gibt:

$$A = \frac{O c_\infty}{2\mu} \sqrt{\frac{a}{k T}} \int_0^{y_0} \left( \frac{e^{2y}}{y} - 1 \right) y^{-1-1/\mu} dy.$$

Die Auswertung dieses Integrals für große obere Grenze  $y_0$  gibt:

$$A = \frac{O c_\infty x_0}{\mu} \frac{e^{2y_0}}{(2y_0)^2} \quad \text{mit} \quad y_0 = \frac{a}{x_0^\mu k T}.$$



Durch Einführung der Abkürzungen:

$$C = \frac{a}{x_0^\mu k} = \frac{e^2 l^2}{4 x_0^3 k} = \frac{e^2 l^2 N}{4 x_0^3 R}; \quad 2 y_0 = C/T$$

wird daraus:

$$A = \frac{O c_\infty x_0}{\mu} \frac{e^{C/T}}{(C/T)^2}.$$

Ersetzt man  $c_\infty$  durch  $\frac{p_\infty}{R T}$ , so wird:

$$A = \frac{O p_\infty x_0}{\mu R C} \frac{e^{C/T}}{C/T}.$$

Diese Formel unterscheidet sich von der LORENZ-LANDÉ'schen nur durch das Fehlen des Faktors  $1/2$ .

Für die Wärmetönung erhält man wie früher<sup>1)</sup>:

$$U = R C - R T.$$

Die gefundenen Gleichungen weichen also äußerlich nur sehr wenig von den LORENZ-LANDÉ'schen ab und auch der kleine Unterschied, der scheinbar in der Konstanten  $C$  auftritt, die in der neuen Formel noch den Faktor 2 enthält, verschwindet, wenn man berücksichtigt, daß der Zahlenwert der Konstanten  $a$  bei LORENZ-LANDÉ doppelt so groß einzusetzen ist wie hier.

Die Gleichung für die Wärmetönung läßt erkennen, daß  $U$  mit steigender Temperatur abnehmen und für  $T = C$  null werden muß. An anderer Stelle<sup>1)</sup> ist daraus bereits der Schluß gezogen worden, daß  $C$  für die Adsorption dieselbe Rolle spielt wie die kritische Temperatur für die Kondensation. Wir wollen hier den Nachweis führen, daß zwar nicht  $C$ , aber  $2/3 C$  in jeder Beziehung die Eigenschaften der kritischen Temperatur besitzt, daß insbesondere bei höheren Temperaturen als  $2/3 C$  eine Adsorption überhaupt nicht mehr möglich ist.  $C' = 2/3 C$  soll deshalb als „kritische Adsorptionstemperatur“ bezeichnet werden.

Wir wollen annehmen, an einer ebenen Fläche sei eine so geringe Menge Gas adsorbiert, daß eine gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Moleküle außer Betracht bleiben kann. Dann muß das HENRY'sche Gesetz gelten, das Proportionalität zwischen adsorbierter Menge  $A$  und äußerem Gleichgewichtsdruck  $p_\infty$  verlangt. Greifen wir eine einzelne Molekel heraus, so wird sie im Mittel an

<sup>1)</sup> A. MAGNUS u. M. BRANER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **151** (1926), 150.

der Oberfläche in allen Richtungen die der Versuchstemperatur zukommende mittlere Geschwindigkeit  $v_T$  besitzen, deren Quadrat nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie gleich dem dritten Teile desjenigen der mittleren Molekulargeschwindigkeit ist. Auch senkrecht zur Oberfläche wird dem Molekül durch Stöße von der Fläche aus im Mittel eine ebenso große Geschwindigkeit erteilt werden, die aber durch Anziehung seitens der Fläche wie bei einem von der Erde senkrecht in die Höhe geworfener Gegenstand schnell wieder abgebremst wird. Für die so entstehenden Oszillationen läßt sich, da uns das Anziehungsgesetz bekannt ist, leicht die Bewegungsgleichung ableiten. Für den Abstand  $2x$  zwischen dem Dipolzentrum und seinem Spiegelbild ist nämlich bei einer mittleren Neigung  $\beta$  des Dipols gegen die Ebene, die sich für niedrigere Temperaturen ( $T \ll C$ ) nur sehr wenig von der senkrechten Stellung unterscheiden wird, die Anziehungskraft gegeben durch:

$$-m \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{3e^2 l^2}{16 x^4} (1 + \cos^2 \beta).$$

Einmalige Integration nach  $x$  liefert:

$$\frac{m}{2} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{m}{2} v^2 = \frac{e^2 l^2}{16 x^3} (1 + \cos^2 \beta) + \text{const.}$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$\frac{m}{2} v_T^2 = \frac{e^2 l^2}{16 x_0^3} (1 + \cos^2 \beta) + \text{const.}$$

Daraus folgt:

$$v_T^2 - v^2 = \frac{e^2 l^2 (1 + \cos^2 \beta)}{8 m} \left( \frac{1}{x_0^3} - \frac{1}{x^3} \right).$$

Den maximalen Wert von  $x$ , der mit  $x_m$  bezeichnet werden möge, erhält man für  $v = 0$  durch die Beziehung:

$$v_T^2 = \frac{e^2 l^2 (1 + \cos^2 \beta)}{8 m} \left( \frac{1}{x_0^3} - \frac{1}{x_m^3} \right).$$

Diese Gleichung gilt für jede beliebige Temperatur. Da  $x_m$  mit der Temperatur wächst, wird schließlich eine kritische Geschwindigkeit erreicht, für die  $x_m = \infty$  wird, eine Adsorption also nicht mehr stattfindet. Für diese durch die kritische Adsorptionstemperatur  $C$  charakterisierte Geschwindigkeit erhalten wir:

$$v_C^2 = \frac{e^2 l^2 (1 + \cos^2 \beta)}{8 m x_0^3}.$$



Kennen wir  $C'$  und damit auch  $v_{C'}$ , so können wir, da die Gleichungen für jeden beliebigen Wert von  $\beta$  gelten, aus den zwei letzten Gleichungen die Konstanten  $e$ ,  $l$  und  $m$ , sowie  $\beta$  eliminieren. Wir finden so:

$$\frac{v_T^2}{v_{C'}^2} = \frac{T}{C'} = 1 - \frac{x_0^3}{x_m^3},$$

$$\frac{x_0}{x_m} = \sqrt[3]{\frac{C' - T}{C'}}.$$

Es sei hier vorweggenommen, daß entsprechend einer kritischen Adsorptionstemperatur  $C' = \frac{2}{3}C = 2790$  für Kohlendioxyd, die auf Grund neuerer, noch nicht publizierter Messungen berechnet wurde, bei  $T = 273$  für  $\frac{x_0}{x_m} = 0,966$  folgt, d. h. die maximale Elongation des Dipolzentrum von der Fläche ist nur um 3,4% größer als die minimale. Da mit steigender Temperatur die Schwingungsamplitude erst langsam, dann immer schneller wächst, verschiebt sich die mittlere Lage des Dipolzentrum immer weiter von der Fläche fort und als Folge davon nimmt die Adsorptionswärme ab, um bei der kritischen Adsorptionstemperatur, bei der die Amplitude unendlich groß wird, zu verschwinden. Die aus der Dipoltheorie abgeleitete Formel trägt dieser anschaulichen physikalischen Vorstellung Rechnung, was als ein Vorzug gegenüber der EUCKEN'schen<sup>1)</sup> anzusehen ist, die ohne spezielle Annahmen über die Natur der Adhäsionskräfte für die Wärmetönung den konstanten Wert  $U = RC$  gibt.

Die oben abgeleiteten Formeln geben uns vor allem die Möglichkeit, den Wert von  $C'$ , ausgedrückt durch die Konstanten des adsorbierten Gases, zu berechnen und mit  $C$  zu vergleichen. Da nämlich  $v_{C'}^2$  gleich dem dritten Teile des mittleren Geschwindigkeitsquadrates ist, wird:

$$\frac{m}{2} v_{C'}^2 = \frac{k C'}{2}.$$

Setzen wir für  $v_{C'}^2$  seinen Wert ein, indem wir weiter berücksichtigen, daß bei der kritischen Adsorptionstemperatur keinerlei Orientierung der Dipole mehr vorhanden sein kann, für  $\cos^2 \beta$  also sein statistischer Mittelwert mit  $\frac{1}{3}$  einzusetzen ist, so erhält man:

$$C' = \frac{e^2 l^2}{6 x_0^3 k}.$$

<sup>1)</sup> A. EUCKEN, *Verh. d. Deutschen Phys. Ges.* 16 (1914), 349; *Z. Elektrochem.* 28 (1922), 6.

Dieses Resultat unterscheidet sich von dem eingangs für  $C$  abgeleiteten Werte dadurch, daß im Nenner der Faktor 6 statt 4 steht. Da die eingangs gegebene Darstellung aber gar nicht mit Bewegungen der Teilchen senkrecht zur Fläche, sondern mit einem festen Anhaften und einer entsprechend ausgesprochenen Orientierung rechnet, führt die Extrapolation der Beobachtungen bei niedrigen Temperaturen, die der Berechnung von  $C$  zugrunde gelegt wurden, auf einen Wert von  $C$ , der  $1\frac{1}{2}$  mal so groß ist, wie die kritische Adsorptionstemperatur  $C'$ . Nicht bei  $C = 4185^\circ$ , sondern schon bei  $C' = 2790^\circ$  wird also keine Adsorption mehr stattfinden und auch die Adsorptionswärme wird bereits auf null gesunken sein, weil die bei den Bewegungen senkrecht zur Fläche mit steigender Amplitude schnell abnehmende Orientierung der Dipole das Adsorptionspotential rascher vermindert, als der Formel  $U = RC - RT$  entspricht. Die lineare Temperaturabhängigkeit ist demnach nur bei so niedrigen Temperaturen zu erwarten, daß die Dipole noch alle als parallel orientiert angesehen werden können. Da für die anfangs abgeleiteten Formeln ausdrücklich die Einschränkung getroffen worden war, daß sie nur für niedrige Werte von  $T$  ( $T \ll C$ ) gelten, ist also ein Widerspruch nicht vorhanden.

Eine weitere Folgerung, die wir ziehen können, ist die folgende: Wir berechnen für die Temperaturen  $T_1 = 273$  und  $T_2 = 298$ , bei denen die oben schon erwähnten unveröffentlichten Messungen am Kohlendioxyd vorliegen, in dem vom Meßbereiche umfaßten Gebiete des HENRY'schen Gesetzes den Bruchteil der adsorbierten Moleküle, deren Geschwindigkeit größer als  $v_C$  ist. Mit  $v_C$  und nicht mit  $v_{C'}$  ist hier deshalb zu rechnen, weil für die in diesem Temperaturgebiet noch völlig orientierten Dipole zum Losreißen von der Fläche eine um die Hälfte größere Energie erforderlich ist als für solche, die nach dem statistischen Durchschnitt gegen die Ebene geneigt sind. Wir finden den Bruchteil der Moleküle mit einer Geschwindigkeit größer als  $v_C$ :

$$\delta = \frac{3\sqrt{6}}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{C}{T}}}^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz.$$

Die zahlenmäßige Auswertung ergibt:

$$\delta_1 = 3,68 \cdot 10^{-6}; \quad \delta_2 = 11,80 \cdot 10^{-6}.$$

Diese Bruchteile der adsorbierten Mengen müssen bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  jeweils die Fläche verlassen, während



andererseits die neu aufgenommenen Mengen der Zahl der Stöße aus dem Gasraum auf die Fläche proportional sein müssen. Wir denken uns zwei Drucke  $p_1$  und  $p_2$  bei  $T_1$  und  $T_2$  so gewählt, daß die Stoßzahlen in gleichen Zeiten einander gleich sind; dies ist, wie die kinetische Gastheorie lehrt, für stark verdünnte Gase dann der Fall, wenn die Beziehung besteht:

$$p_1 : p_2 = \sqrt{T_2} : \sqrt{T_1}.$$

Nun haben die oben schon mehrfach erwähnten Versuche ergeben, daß im Gebiete des HENRY'schen Gesetzes (bis etwa 1 mm Außendruck) unter irgendeinem Drucke  $p$  die bei  $T_1$  adsorbierte Menge  $A_1$  sich zu der bei  $T_2$  adsorbierten Menge  $A_2$  verhält:

$$A_1 : A_2 = 3,31 : 1.$$

Da  $A_1$  und  $A_2$  den Außendrucke proportional sind, finden wir die bei den unterschiedlichen Drucken  $p_1$  und  $p_2$  adsorbierten Mengen  $A_1'$  und  $A_2'$  zu:

$$A_1' = \frac{A_1 p_1}{p}; \quad A_2' = \frac{A_2 p_2}{p}.$$

Ihr Verhältnis wird daher:

$$A_1' : A_2' = \frac{A_1 p_1}{A_2 p_2} = 3,31 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = 3,46.$$

In diesem Verhältnis stehen also die bei  $T_1, p_1$  bzw.  $T_2, p_2$ , d. h. bei verschiedenen Temperaturen unter solchen Außendrucke adsorbierten Mengen, daß in gleichen Zeiten gleich viele Stöße auf die Fläche erfolgen, also gleiche Menge in jeder Sekunde neu adsorbiert werden. Gleichgewicht kann nur herrschen, wenn die in gleichen Zeiten abgegebenen Mengen  $A_1' \delta_1$  und  $A_2' \delta_2$  jeweils ebenso groß sind wie die neu adsorbierten, wenn also, da diese untereinander gleich sind, die Beziehung besteht:

$$A_1' \delta_1 = A_2' \delta_2.$$

Wir finden für das Verhältnis:

$$\frac{A_1' \delta_1}{A_2' \delta_2} = 3,46 \frac{3,68}{12,80} = 0,995 \text{ statt } 1,000.$$

Die Abweichung beträgt also nur  $\frac{1}{2}\%$ . Dies können wir als experimentelle Bestätigung<sup>1)</sup> dafür ansehen, daß die Temperatur  $C$  für gerichtete Dipole wirklich als die Grenztemperatur anzusprechen ist, bis zu der eine Adsorption überhaupt erfolgen kann, während für ungerichtete Dipole  $C' = \frac{2}{3} C$  diese Rolle übernimmt.

<sup>1)</sup> Die Ursache der guten Übereinstimmung liegt darin, daß die hier angewandte Betrachtungsweise mit der LORENZ-LANDÉ'schen praktisch identisch ist. Es ist also nur ein etwas anderer Weg, der zum gleichen Ziele führt.

## 2. Die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase.

Die adsorbierte Phase verhält sich in der Richtung senkrecht zu Fläche, wie oben gezeigt wurde, ähnlich wie ein fester Körper; sie stellt also gewissermaßen eine Fortsetzung des festen Adsorbers dar. In der Richtung parallel zur adsorbierenden Fläche ist sie dagegen als zweidimensionales Gas anzusprechen. Solange dieses Gas als so verdünnt angesehen werden darf, daß die wechselseitige Beeinflussung der Gasmoleküle außer Betracht bleiben kann, muß ihm die Zustandsgleichung zukommen:

$$\pi \Omega = R T.$$

Hierin bedeutet  $\pi$  den Gasdruck parallel zur adsorbierenden Fläche auf 1 cm und  $\Omega$  die molare Oberfläche des Adsorbers, d. h. diejenige Fläche, an der 1 Mol des Gases adsorbiert wurde. Ist die wirksame Oberfläche eines Adsorbers  $O$ , so wird für  $A$  Mole adsorbiertes Gas:

$$\Omega = \frac{O}{A}.$$

Die Fläche  $O$  können wir nun für den Adsorber, an dem die oben erwähnten Messungen ausgeführt wurden, nach der eingangs abgeleiteten Formel berechnen, und zwar wollen wir, um nicht die Unsicherheit der in der Formel noch vorkommenden Größe  $x_0$  in Kauf nehmen zu müssen, das Volumen  $O x_0$  berechnen. Dieses ergibt sich zu:

$$O x_0 = \frac{A}{p} \mu R C \frac{C}{T} e^{-\frac{c}{T}}.$$

Unter Einführung der Zahlenwerte:  $\frac{A}{p} = 130,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Mole}}{\text{mm Hg}}$ ,  $T_1 = 273$ ,  $\mu = 3$ ,  $R = 62400 \text{ mm Hg cm}^3$ ,  $C = 4185^\circ$  folgt  $O x_0 = 0,3456 \text{ cm}^3$ . Nun stellt aber  $x_0$  die Entfernung zwischen der adsorbierenden Fläche und dem Dipolzentrum, das wir als etwa in der Mitte des Moleküls liegend annehmen wollen, nur den halben Moleküldurchmesser dar. Das wahre Adsorptionsvolumen wird daher  $2 x_0 O = 0,6912 \text{ cm}^3$  betragen. Setzen wir diesen Wert in die allgemeine Gasgleichung ein, so finden wir:

$$\frac{\pi_1}{2 x_0} = \frac{A R T_1}{2 x_0 O} = A \frac{17,03 \cdot 10^6}{0,6912} = 24,7 \cdot 10^6 A.$$

Ersetzen wir hierin  $A$  durch  $130,9 \cdot 10^{-6} p$ , so erhalten wir:

$$\frac{\pi_1}{2 x_0} = 3225 p.$$



Analog finden wir für  $T_2 = 298$  mit  $A = 39,5 \cdot 10^{-6} p$  die Beziehung:

$$\frac{\pi_2}{2x_0} = 1063 p.$$

Gehen wir jetzt zu größeren Drucken über, so können wir zunächst eine VAN DER WAALS'sche Korrektur für das Eigenvolumen vornehmen, indem wir die Gasgleichung einem Vorgange VOLMER's<sup>1)</sup> folgend erweitern zu:

$$\pi(\Omega - \beta) = R T.$$

Hierin ist  $\beta$  das Doppelte der von 1 Mole des Gases bei dichtester Lagerung der Moleküle bedeckten Fläche.  $2x_0\beta$ , das Doppelte des Volumens eines Mols, ist also halb so groß wie die Konstante  $b$  der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung. Für Kohlensäure findet sich als Literaturwert  $b = 42,8 \text{ cm}^3$ , so daß wir  $2x_0\beta = 21,4 \text{ cm}^3$  zu setzen haben.

Als weitere Korrektur ist die wechselseitige Kraftwirkung der Moleküle einzuführen, die wir uns folgendermaßen ableiten können: Alle Moleküle sind bei den, wie wir gesehen haben, als sehr niedrig geltenden Versuchstemperaturen als parallel gerichtete Dipole in der Stellung höchsten Adsorptionspotentials anzusehen. Diese Stellung ist, da wahrscheinlich nicht die Mitte, sondern ein Pol mit der Molekülmitte zusammenfällt, dadurch gekennzeichnet, daß der andere Pol der Fläche zugekehrt ist. Die Dipole werden daher nicht nur parallel, sondern auch alle gleichgerichtet sein. In diesem Falle herrscht zwischen ihnen ein Abstoßungspotential, das wir berechnen können. Wir denken uns alle Moleküle eines Mols auf einer schachbrettförmigen Fläche so geordnet, daß jedes, wenn es ein Feld bedeckt, seine vier Nachbarn gerade berührt. Werden jetzt alle Moleküle, die sich auf den weißen Schachbrettfeldern befinden, durch die Abstoßung entfernt, so daß nur die schwarzen Felder besetzt bleiben, so wird von den Abstoßungskräften eine Arbeit geleistet, die gleich der Zahl der entfernten Moleküle,  $N/2$ , multipliziert mit der bei der Ausstoßung eines Moleküls geleisteten Arbeit ist. Letztere ist, da jedes Molekül vier Nachbarn hat, gegeben durch  $4 \frac{e^2 l^2}{d^3}$ , wenn unter  $d$  der Abstand der Dipolmitten oder die Kantenlänge eines Schachbrettfeldes verstanden wird. Der ganze gesuchte Arbeitsbetrag wird:  $2 N \frac{e^2 l^2}{d^3}$ . Bei der Ausbreitung des auf den schwarzen Feldern zurückgebliebenen Gitters in das Unendliche

<sup>1)</sup> M. VOLMER, *Z. phys. Chem.* 115 (1925), 254.

wird noch ein Arbeitsbetrag gewonnen, der den oben angegebenen um etwa 20% erhöht, so daß wir das gesamte Potential mit

$$\varphi_d = 2,4 N \frac{e^2 l^2}{d^3}$$

ansetzen können. Denken wir uns nun die Anordnung nacheinander auf zwei schachbrettartig geteilten Flächen mit den auf  $s_1$  bzw.  $s_2$  vergrößerten Kanten der Einzelfelder ausgeführt und nehmen außerdem Molekularbewegung an, so werden die Potentiale in diesen beiden Fällen den Berührungszeiten und damit den Stoßzahlen proportional sein, die zwischen sämtlichen Molekülen eines Mols in der Zeiteinheit vorkommen, da ausschließlich im Falle eines Zusammenstoßes die nur auf kürzeste Entfernung wirkenden Abstoßungskräfte zur Geltung kommen<sup>1)</sup>. Die Stoßzahlen in der Sekunde sind, wenn  $v_T$  die mittlere Molekulargeschwindigkeit bedeutet, für ein zweidimensionales Gas gegeben durch:

$$Z = \frac{N^2 d}{\Omega} v_T.$$

Das Verhältnis der Potentiale  $\varphi_{s_1}$  und  $\varphi_{s_2}$  ist demnach:

$$\varphi_{s_1} : \varphi_{s_2} = Z_{s_1} : Z_{s_2} = \Omega_{s_2} : \Omega_{s_1} = s_2^2 : s_1^2.$$

Da  $\varphi_s$  eine stetige Funktion des Abstandes  $s$  sein und für  $s = d$  stetig in den für  $\varphi_d$  abgeleiteten Wert übergehen muß, gilt die Beziehung:

$$\varphi_s = 2,4 N \frac{e^2 l^2}{d s^2} = 2,4 N^2 \frac{e^2 l^2}{d \Omega}.$$

Der von den Abstoßungskräften auf 1 cm ausgeübte Druck  $\Delta \pi$  in der Fläche, um den  $\pi$  zu groß gefunden wurde und der daher von  $\pi$  zu subtrahieren ist, wird gefunden durch:

$$\Delta \pi = - \frac{d \varphi}{d \Omega} = 2,4 N^2 \frac{e^2 l^2}{d \Omega^2} = \frac{\alpha}{\Omega^2}$$

mit

$$\alpha = 2,4 N^2 \frac{e^2 l^2}{d}.$$

Ersetzen wir hierin  $\Omega$  durch  $\frac{2 x_0 O}{A} \frac{1}{2 x_0}$ , so wird für kugelförmige Moleküle, für die  $2 x_0 = d$  zu setzen ist:

$$\frac{\Delta \pi}{2 x_0} = \frac{A^2 2 x_0 \alpha}{(2 x_0 O)^2} = \alpha' \frac{A^2}{(2 x_0 O)^2}$$

mit

$$\alpha' = 2 x_0 \alpha = 2,4 e^2 l^2 N^2.$$

<sup>1)</sup> Hierbei ist nicht berücksichtigt, daß die Dipole beim Zusammenstoß ihre parallele Orientierung im allgemeinen verlieren werden.



Für  $e^2 l^2 \sim 10^{-36}$  und  $2,4 N^2 \sim 10^{48}$  folgt:

$$\alpha' \sim 10^{12}.$$

Als Zustandsgleichung der adsorbierten Phase erhalten wir nunmehr:

$$\left( \pi - \frac{\alpha}{\Omega^2} \right) (\Omega - \beta) = R T.$$

In einer für die Prüfung am Experiment geeigneteren Form schreiben wir:

$$\left( \frac{\pi}{2 x_0} - \alpha' \left( \frac{A}{2 x_0 O} \right)^2 \right) \left( \frac{2 x_0 O}{A} - \frac{b}{2} \right) = R T.$$

Darin muß  $\alpha' \sim 10^{12}$  in absoluten Einheiten oder, wenn wir den Druck in mm Hg messen,  $\alpha' \sim 10^9$  sein.

In den Tabellen 1 und 2 sind die für  $\pi \Omega$  berechneten Werte verglichen mit den aus Beobachtungen am gleichen Adsorber gefundenen, an dem das HENRY'sche Gesetz im Gebiete niedriger Drucke gilt. Hierbei wurde auch für die höheren Drucke die gleiche Proportionalität zwischen Oberflächendruck  $\pi$  und dem gemessenen Gasdruck  $p$  vorausgesetzt, die im Gebiete des HENRY'schen Gesetzes gilt. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung läßt sich leicht begründen: Ist die adsorbierende Fläche begrenzt, wie es z. B. bei einer Krystallfläche der Fall ist, so muß die Zahl der in der Zeiteinheit parallel zur Fläche das Adsorptionsgebiet verlassenden Molekeln, die dem Drucke  $\pi$  proportional ist, im Gleichgewicht der Zahl der aus dem Gasraum seitlich hineinfliegenden gleich sein, die dem Gasdrucke  $p$  im Außenraume proportional ist. Also herrscht für alle Drucke Proportionalität zwischen  $\pi$  und  $p$ .

In der vorletzten Rubrik der Tabellen 1 und 2 stehen die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte von  $\alpha'$ , an deren Stelle die im Tabellenkopf stehenden abgerundeten Zahlen zur Berechnung von  $\pi \Omega$  verwandt wurden.

Tabelle 1.

$$T = 273: \alpha' = 1,9; 10^9.$$

$p$ mm	$10^3 A$	$10^{-6} \pi \Omega_{\text{beob.}}$	$10^{-6} \pi \Omega_{\text{ber.}}$	$10^{-9} \alpha'$	$g$
84,2	5,457	34,4	35,3	1,76	92,8
109,3	6,511	37,4	38,9	1,70	83,8
193,6	8,946	49,3	48,2	2,02	72,3
216,6	9,631	50,2	50,6	1,85	68,6
224,5	9,873	50,8	51,4	1,84	67,3
344,3	12,412	61,8	61,8	1,90	58,4
440,0	14,288	68,6	69,3	1,83	52,6

Tabelle 2.

$$T = 298; \alpha' = 1,2 \cdot 10^9.$$

$p$ mm	$10^3 A$	$10^{-6} \pi \Omega_{\text{beob.}}$	$10^{-6} \pi \Omega_{\text{ber.}}$	$10^{-9} \alpha'$	$g$
86,2	2,522	25,1	24,6	1,33	103,0
89,9	2,611	25,3	24,7	1,34	101,3
146,2	3,721	28,8	28,3	1,31	95,7
222,0	5,309	30,7	30,7	1,20	74,2
368,7	7,317	37,0	37,0	1,20	68,2

In der letzten Reihe sind unter  $g$  die Zahlen aufgeführt, die sich aus einer Anwendung der von LANGMUIR<sup>1)</sup> abgeleiteten Beziehung zwischen der Konzentration  $c$  im Gasraum, die wir gleich  $\frac{p}{R T}$  setzen können, und der adsorbierten Menge  $A$  ergeben, wenn wir die LANGMUIR'sche Formel schreiben:

$$c = \frac{p}{R T} = \frac{f A}{1 - g A}.$$

Die Konstante  $f R T$  läßt sich jeweils aus dem Gebiete des HENRY'schen Gesetzes ermitteln; sie wird für  $T = 273$  zu 7630 und für  $T = 298$  zu 2530 gefunden. Dann läßt sich  $g$  für jeden Versuch einzeln berechnen.

Die Inkonstanz von  $g$  zeigt, daß die LANGMUIR'sche Formel, die nach VOLMER (l. c.) der Gleichung

$$\pi(\Omega - \beta) = R T$$

äquivalent ist, den Beobachtungen nicht genügt, während die in der vorletzten Spalte aufgeführten Werte von  $\alpha'$  in jeder Versuchsgruppe eine bemerkenswerte Konstanz zeigen. Die Schwankungen liegen durchaus innerhalb der Versuchsfehler. Auffällig ist aber die starke Diskrepanz der  $\alpha'$ -Werte beim Vergleich der zwei Tabellen untereinander, welche die Versuchsfehler sicher überschreitet. Die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung muß vorläufig offen bleiben, bis weiteres Versuchsmaterial, das in Vorbereitung ist, eine eingehendere Prüfung ermöglicht.

Als erwiesen dürfte anzusehen sein, daß die abgeleitete Zustandsgleichung jede Isotherme mit befriedigender Genauigkeit in einem weiten Druckintervall darzustellen erlaubt, wenn man den Wert der Abstoßungskonstanten aus einer einzigen Messung ermittelt.

<sup>1)</sup> I. LANGMUIR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **38** (1916), 2221; **39** (1917), 1848; **40** (1918), 1361.



Die Existenz einer Abstoßungskraft, für die hier eine, vielleicht noch nicht in allen Einzelheiten, aber wenigstens der Größenordnung nach stimmende, Deutung versucht wurde, scheint daher nicht zweifelhaft. In physikalischer Hinsicht ist dies sehr interessant, Zeigt es doch, daß die häufig vermutete Verflüssigung der Gase durch Adsorption unmöglich ist, solange der Außendruck nicht genügt, um das verwandte Gas auch ohne Adsorbens zu verflüssigen. Aus diesem Grunde ist es vollständig gleichgültig, ob die Adsorption bei höheren oder tieferen Temperaturen als der kritischen des betreffenden Gases vorgenommen wird. Zur Erläuterung mag bemerkt werden, daß sich für  $T = 273$  und  $p = 440$  mm bereits eine Besetzung der adsorbierenden Oberfläche von 22% ergab, das ist eine Dichte des Gases, bei der im Gasraum schon Verflüssigung hätte eintreten müssen.<sup>1)</sup>

### 3. Form und Eigenschaften der Kohlensäuremolekel.

Aus der Formel

$$C = \frac{e^2 l^2}{4 x_0^3 k} = 4185$$

läßt sich das Dipoloment der Kohlensäuremolekel, das wir größenordnungsmäßig auf  $10^{-18}$  elektrostatische Einheiten geschätzt hatten, bestimmen, wenn wir den Dipolabstand  $x_0$  von der adsorbierenden Fläche kennen. Nun gibt EUCKEN<sup>2)</sup> der Kohlensäuremolekel eine Hantelform mit einem Schwerpunktsabstand der Sauerstoffatome von  $2 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>. Schätzt man die gesamte Hantellänge unter Annahme nahezu unmittelbarer Berührung der Sauerstoffatome doppelt so groß, so ergibt sich unter Einführung des Molekylvolumens  $v_0$ , berechnet aus der  $b$ -Konstanten der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung, mit

$$v_0 = \frac{42,8}{4N} = 17,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

der Hantelquerschnitt (die Hantel als Zylinder gerechnet) zu  $4,4 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> mit einem Radius von  $1,2 \cdot 10^{-8}$  cm. Diese Größe wollen wir als  $x_0$  einführen, indem wir die naheliegende Annahme machen, daß die Stellung höchsten Adsorptionspotentials bei einem Aufliegen der zylinderförmigen Moleküle mit einer Seitenkante er-

<sup>1)</sup> Dieser Besetzung entspricht ein mittlerer Mittelpunktsabstand der Moleküle von wenig mehr als dem doppelten Moleküldurchmesser. Im Gasraume wäre bei gleicher Dichte das Molekularvolumen nur wenig größer als  $2b$ , während das kritische Volumen  $3b$  beträgt.

<sup>2)</sup> A. EUCKEN, *Z. f. phys. Chem.* 100 (1922), 159.

halten wird. Eine Begründung für diese Annahme wird weiter unten gegeben werden. Berechnen wir mit  $x_0 = 1,2 \cdot 10^{-8}$  das Dipolmoment, so finden wir  $el = 2 \cdot 10^{-18}$ . Die Dipollänge erhalten wir durch Division mit  $e$ , wofür wir unter Annahme vierfach positiver Ladung des Kohlenstoffatoms  $1,9 \cdot 10^{-9}$  elektrostatische Einheiten setzen können. Daher wird  $l \sim 10^{-9}$  cm; d. h. der Abstand des Kohlenstoffions vom Molekülmittelpunkte ist nur  $1/20$  der Entfernung der Sauerstoffkerne voneinander, oder der Winkel, den die vom Kohlenstoffion nach den Sauerstoffkernen gezogenen Strahlen miteinander bilden, beträgt  $168^\circ$ . Das Hauptträgheitsmoment um eine durch den Schwerpunkt der Molekel parallel zur Längsachse gelegte Drehungsachse würde die Größenordnung  $10^{-41}$  gegenüber  $10^{-38}$  um die Achsen senkrecht dazu ergeben.

So klein dieses Trägheitsmoment auch ist, sollte es sich doch in der spezifischen Wärme bemerkbar machen, die ebenso wie das Röntgenspektrum der festen Kohlensäure auf völlig gestreckte Moleküle hinweist. Darum ist der Ansicht EUCKENS<sup>1)</sup> beizupflichten, der auch eine nur schwach gewinkelte Form der Kohlensäuremolekel verwirft. Will man trotzdem für die Adsorption die durch die Erfahrung offenbar gut gestützte Dipoltheorie nicht fallen lassen, so bleibt als einziger Ausweg übrig, die Annahme starrer Dipole, mit denen wir bisher gerechnet haben, aufzugeben und die Kohlensäuremolekel als im allgemeinen unpolarisiert, aber leicht polarisierbar anzusehen. Hierfür scheint auch sonst mancherlei zu sprechen. Vor allem ist die Tatsache anzuführen, daß auch Gase wie Wasserstoff und die Edelgase, die bestimmt keinen Dipolcharakter haben, adsorbiert werden können. Da ihre Polarisierbarkeit gering ist, werden sie auch entsprechend schwach, aber doch merklich adsorbiert. Bei der Kohlensäuremolekel ist im Gegensatz dazu eine viel stärkere Polarisierbarkeit zu erwarten. Nimmt man nämlich eine gestreckte Form für das unpolarisierte Molekül an, das aus zwei Sauerstoffionen und dem kleinen von nur zwei Elektronen umkreisten Kohlenstoffkern<sup>2)</sup> mitten dazwischen besteht, so wird eine kleine Verschiebung dieses Ions senkrecht zur Verbindungsrichtung schon durch verhältnismäßig schwache Kräfte möglich sein, während ein Eindringen in die Wirkungssphären der Sauerstoffionen wahrschein-

<sup>1)</sup> A. EUCKEN, *Z. f. Phys.* 37 (1926), 714.

<sup>2)</sup> Daß die  $\text{CO}_2$ -Molekel eine Ionenverbindung sein muß, geht aus ihrer Tendenz, das komplexe  $\text{CO}_3$ -Ion zu bilden, hervor. Gerichtete Valenzkräfte sind bei derartigen Verbindungen im allgemeinen nicht anzunehmen. (A. MAGNUS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 124 (1922), 319.)



lich gewaltige Kräfte erfordert. Bei einer Auflage eines Moleküls auf einer leitenden Fläche wird deshalb das von seinem Spiegelbild angezogene Kohlenstoffion in eine neue, der Ebene näherliegende Gleichgewichtslage hereingezogen werden, während die Sauerstoffionen als nahezu starr angesehen werden können. Als Lage höchsten Adsorptionspotentials ergibt sich hiermit ein Aufliegen der zylinderförmigen Molekel auf einer Seitenkante mit einem um etwa 10% geringeren Abstände des Kohlenstoffions als der Sauerstoffkerne von der Ebene.

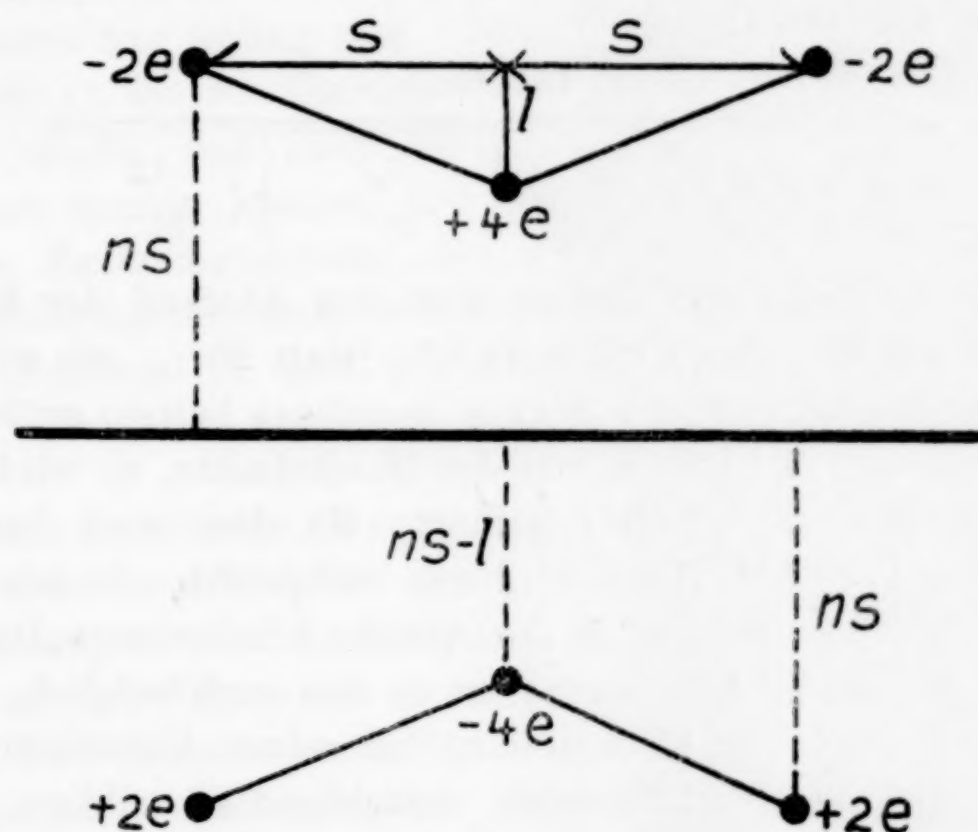


Fig. 2.

Dieses Resultat läßt sich durch die Rechnung einigermaßen nachprüfen. In Fig. 2 ist die Verteilung der Ladungen und ihrer Spiegelbilder für ein adsorbiertes Kohlendioxidmolekül dargestellt. Der Abstand der fixiert gedachten negativen Ladungen voneinander sei  $2s$ , von der Ebene  $ns$ , worin  $n$  nur wenig verschieden von 1 sein darf. In unserer oben ausgeführten Überschlagsrechnung hatten wir  $n = 1,2$  gefunden. Auf die Ladung  $4e$ , die sich im Abstände  $l$  von der Mitte des Moleküls befindet, wirkt von der Ebene aus anziehend die Kraft:

$$K_1 = \frac{16e^2}{(2ns - 2l)^2} - \frac{16e^2(2ns - l)}{[(2ns - l)^2 + s^2]^{3/2}}.$$

In die Mittellage zurückziehend wirkt die Kraft:

$$K_2 = \frac{16e^2 l}{(s^2 + l^2)^{3/2}}.$$

Im Gleichgewicht muß  $K_1 = K_2$  sein, also:

$$\frac{l}{(s^2 + l^2)^{3/2}} + \frac{2ns - l}{[(2ns - l)^2 + s^2]^{3/2}} - \frac{1}{(2ns - 2l)^2} = 0$$

Multiplizieren wir mit  $l^2$  und bezeichnen  $\frac{s}{l} = x$ , so wird:

$$\frac{1}{(x^2 + 1)^{3/2}} + \frac{2nx - 1}{[(2nx - 1)^2 + x^2]^{3/2}} - \frac{1}{(2nx - 2)^2} = 0.$$

In Tabelle 3 sind für einige in der Nähe von 1 liegende Werte von  $n$  die auf die nächste ganze Zahl abgerundeten Lösungen dieser Gleichung angegeben:

Tabelle 3.

$n$	1,0	1,1	1,2
$x$	6	13	21

Das bedeutet folgendes: Nimmt man den Abstand der Sauerstoffkerne  $ns$  von der Ebene um etwa 5% (statt 20%, wie wir aus der  $b$ -Konstanten von VAN DER WAALS berechnet hatten) größer an als die Entfernung  $s = 10^{-8}$  cm von der Molekülmitte, so wird man auf eine induzierte Dipollänge  $l$  geführt, die dem oben berechneten Werte von  $l \sim 10^{-9}$  ziemlich genau entspricht. Dieses Resultat dürfte eine starke Stütze für die Annahme induzierter Dipole sein.

Mit der neuen Anschauung ist es uns auch möglich, eine Unstimmigkeit, auf die EUCKEN (l. c.) in seiner Untersuchung über die Kohlensäuremolekel hinweist, weitgehend zu mildern. EUCKEN folgert aus der Tatsache, daß die Kohlensäuremolekel sich aus den Röntgenphotogrammen der festen Kohlensäure als gestreckt ergibt, daß dies a fortiori für die gasförmige Kohlensäure gelten müsse. Dieser Schluß gilt aber nur für starre Moleküle. Ein leicht polarisierbares Molekül hingegen wird in festem Zustande wegen der raumsymmetrischen Anordnung völlig unpolarisiert sein können, während im Gase, da bei fast jeder Annäherung zweier Moleküle aneinander eine Polarisation auftreten wird, im Mittel eine Polarisation herauskommen wird. Alle physikalischen Eigenschaften, für die, wie für die Dielektrizitätskonstante, das durchschnittliche elektrische Moment der Moleküle von Bedeutung ist, werden daher durch die mittlere Polarisation beeinflußt werden, während die spezifische Wärme, da die Unsymmetrie sich nur im Augenblicke des Zusammenstoßes in der durch die Stoßrichtungen der zusammenprallenden Molekeln gelegten Ebene ausbildet, den Wert für gestreckte Moleküle ergeben muß.



Vergleicht man die von WEIGT<sup>1)</sup> für gasförmiges Kohlendioxyd gefundene Zahl  $el = 0,142 \cdot 10^{-18}$  mit dem hier gefundenen Dipolmoment  $el = 2 \cdot 10^{-18}$ , das also 14mal so groß ist, so wird man gerade in diesem starken Unterschiede eine Stütze der Ansicht sehen, daß überhaupt alle Dipolmomente beim Kohlendioxyd nur induziert sind.

Eine Untersuchung der Frage, in welcher Weise die im ersten Abschnitt ausgeführten Rechnungen abgeändert werden müssen, wenn man mit induzierten Dipolen rechnet, muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Voraussichtlich werden die erforderlichen Korrekturen nur gering sein. Doch mag erwähnt werden, daß die Konstante  $C$ , die aus Versuchen bei so niedrigen Temperaturen errechnet wurde, daß auch die induzierten Dipole noch als starr angesehen werden können, ihre Bedeutung und ihren Wert behält.

Die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase, insbesondere die Abstoßungskonstante wird von der Ersetzung starrer Dipole durch induzierte für tiefe Temperaturen kaum beeinflußt werden.

#### 4. Zusammenfassung.

1. Als kritische Adsorptionstemperatur  $C'$  wurde diejenige Temperatur bezeichnet, bei der die Adsorptionswärme null wird und keine Adsorption mehr stattfindet.  $C'$  steht in innigem Zusammenhange mit der Konstanten  $C$  von LORENZ und LANDÉ.

2. Für adsorbierte Kohlensäure hoher Konzentration ließ sich eine der VAN DER WAALS'schen ähnliche Zustandsgleichung ableiten unter Annahme einer zwischen den adsorbierten Molekülen herrschenden Abstoßung, die aus der Dipoltheorie folgt.

3. Es zeigte sich, daß es zweckmäßig ist, die Dipole der Kohlensäure nicht als starr anzusehen. Die EUCKEN'sche Beschreibung der Kohlensäuremolekel wird ergänzt.

---

<sup>1)</sup> H. WEIGT, *Phys. Zeitschr.*, 22 (1921), 643.

**Frankfurt a. M.,** Institut f. physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1926.

## Über hydrolytische Adsorption an Platinmohr.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA.

Eine Reihe von Adsorptionsvorgängen ist dadurch charakterisiert, daß sie mit der Ausbildung einer thermodynamisch definierten Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen eng verknüpft sind. Vergrößern wir z. B. die Oberfläche eines Hg-Tropfens in einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, deren Hg-Ionenkonzentration einem Punkte des aufsteigenden Astes der Elektrocapillarkurve entspricht, so schlagen sich Hg-Ionen auf der frisch gebildeten Oberfläche nieder und laden sie positiv auf; die entstehenden positiven Ladungen ziehen eine äquivalente Menge  $\text{SO}_4$ -Ionen aus der Lösung an, so daß im ganzen eine gewisse Menge Hg-Salz aus der Lösung adsorbiert wird. Ist dagegen die ursprüngliche Hg-Ionenkonzentration so klein, daß die Potentialdifferenz Hg/Lösung einem Punkte des absteigenden Astes der Elektrocapillarkurve entspricht, so werden bei der Oberflächenvergrößerung Hg-Ionen in die Lösung geschickt und die Oberfläche lädt sich negativ auf; die negativen Ladungen ziehen Na-Ionen aus der Lösung an, so daß im ganzen der Adsorptionsvorgang in einem Austausch von Na-Ionen gegen Hg-Ionen besteht. Bekanntlich konnten diese Effekte zum Teil auch unmittelbar beobachtet werden (PALMAER u. a.). — Ein anderer Fall, wo die Adsorption mit der Ausbildung einer thermodynamischen Potentialdifferenz zusammenhängt, ist die Adsorption von Ag- und J-Ionen durch AgJ. Die Potentialdifferenz AgJ/Lösung wird nach der Formel von NERNST durch die Ag- (oder J)-Ionenkonzentration bestimmt. Wie LOTTER-MOSER und FAJANS gezeigt haben, erfolgt die Aufladung der festen Phase durch Ag-Ionen, wenn die Lösung diese im Überschuß enthält, und im entgegengesetzten Falle durch J-Ionen; die aufladenden Ionen ziehen aus der Lösung Ionen von entgegengesetztem Charakter an, so daß im ersten Falle aus einer z. B.  $\text{KNO}_3$  enthaltenden Lösung  $\text{AgNO}_3$ , im zweiten KJ adsorbiert wird. Der Neutralpunkt, in



dem  $[Ag'] = [J']$  ist, entspricht dem Maximum der Elektrocapillarkurve eines Metalls.<sup>1)</sup>

Besonders interessant aber werden diese Adsorptionsvorgänge, wenn die feste Phase als eine Wasserstoffelektrode fungiert. Ist die Lösungstension<sup>2)</sup> der betreffenden Wasserstoffelektrode kleiner als der osmotische Druck der H-Ionen in einer neutralen Salzlösung, so werden bei der Ausbildung der Doppelschicht H-Ionen und folglich auch eine äquivalente Menge Anionen einer solchen Lösung entzogen: aus einer  $Na_2SO_4$ -Lösung wird die feste Phase dementsprechend eine bestimmte Menge  $H_2SO_4$  adsorbieren, und die Lösung wird alkalisch werden. Im entgegengesetzten Falle treten bei der Ausbildung der Doppelschicht H-Ionen in die Lösung ein, und die negativen Ladungen der Oberfläche ziehen eine äquivalente Menge Kationen an; die Lösung wird sauer. Eine feste Phase, die als Wasserstoffelektrode fungiert, muß demnach im allgemeinen hydrolytisch adsorbieren. Man kann allerdings a priori nicht voraussagen, welcher von den beiden erwähnten Fällen eintreten wird, da die absolute Größe der Lösungstension des Wasserstoffs sich nicht berechnen läßt, wenn man nicht von der weder experimentell, noch theoretisch genügend begründeten Annahme Gebrauch machen will, derzufolge das capillarelektrische Maximum für alle Metalle bei demselben Potentialwerte liegt, bei dem es an einer Hg-Oberfläche beobachtet wird.

Diese Schlüsse konnten auf folgende Weise experimentell bestätigt werden. Platinmohr, nach WILLSTÄTTER hergestellt, wurde unter Durchleiten von Luft mit Leitfähigkeitswasser so lange dekantiert, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers auf  $1,6 \cdot 10^{-6}$  herunterging. Gibt man zu Platinmohr, das auf diese Weise vorbehandelt wurde, eine  $2n/1$   $Na_2SO_4$ -Lösung hinzu, so läßt sich eine hydrolytische Adsorption nicht feststellen (die Lösung wird vielleicht ganz schwach sauer). Sättigt man aber jetzt das Platin mit Wasserstoff, indem man einen  $H_2$ -Strom durch die Lösung leitet, so wird die Lösung

<sup>1)</sup> Auch durch Messungen der Adsorbierbarkeit organischer Nichteletrolyte an einem AgJ-Niederschlag bei verschiedenen Ag-Ionenkonzentrationen kann dieser Schluß bestätigt werden [*Nature* 117 (1926), 790]. In einer demnächst erscheinenden Arbeit soll gezeigt werden, daß man aus diesen Messungen auch die Kapazität der Doppelschicht an der AgJ-Oberfläche abschätzen kann, und daß man so zu Werten gelangt, die denjenigen nahe kommen, die sich für die Hg-Oberfläche aus der Elektrocapillarkurve berechnen lassen.

<sup>2)</sup> Unter Lösungstension verstehen wir dabei den osmotischen Druck, der einer Konzentration der aufladenden Ionen entspricht, die zu einem Nullwert der Oberflächendichte der Ladung gehört; vgl. FRUMKIN, *Z. phys. Chem.* 103 (1922), 69.

sauer, und zwar treten H-Ionen in so beträchtlichen Mengen auf, daß der Säuregehalt der Lösung ohne Schwierigkeiten titriert werden kann. So wurde in einem Versuche durch 0,8 g Platin im ganzen 0,20 cm<sup>3</sup> dezinormaler H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> freigemacht. Das sich negativ ladende Platin adsorbiert dabei Na-Ionen aus der Lösung, was auf folgende Weise nachgewiesen werden kann. Wäscht man den Niederschlag mit der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von H<sub>2</sub> so lange aus, bis keine Säure mehr frei wird, und leitet man jetzt einen Luftstrom durch die Lösung, so wird die H<sub>2</sub>-Beladung des Platins vernichtet, die Lösungstension des Wasserstoffs fällt, und die H-Ionen der Lösung geben der Platinoberfläche ihre positiven Ladungen ab. Die dabei freiwerdenden adsorbierten Na-Ionen ersetzen in der Lösung die verschwindenden H-Ionen, und die Lösung wird alkalisch. Auch das freiwerdende Alkali tritt in solchen Mengen auf, daß es mit Phenolphthalein titriert werden kann. Wäscht man das Alkali unter Durchleiten von Luft mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung aus, so kann man mittels eines H<sub>2</sub>-Stromes die Lösung wieder sauer machen, dann durch Luft wieder alkalisch usw. Allmählich geht aber die Wirksamkeit des Niederschlages, wohl infolge einer Teilchenvergrößerung, verloren. Der Versuch läßt sich auch so gestalten, daß man den Niederschlag zunächst unter H<sub>2</sub>-Durchleiten mit Leitfähigkeitswasser auswäscht und dann 2n/1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzufügt. Da der Vergrößerung der Elektrolytkonzentration eine Vergrößerung der Ladungsdichte der Oberfläche entspricht, sendet das Platin dabei auf Kosten des darin gelösten Wasserstoffs H-Ionen in die Lösung, und diese wird sauer.

Wie leicht ersichtlich, müssen diese Versuche bei genauerer Ausführung Aufschluß über die Lage des Maximums der Elektrocappillarkurve der festen Metalle geben.

Es scheint uns nicht unwahrscheinlich, daß auch die merkwürdige von BARTELL und MILLER<sup>1)</sup> an aschefreier Zuckerkohle konstatierte hydrolytische Adsorption, bei der aber Säure adsorbiert und Alkali freigemacht wird, auf einen ähnlichen Mechanismus zurückzuführen ist. Versuche über das elektromotorische Verhalten aschefreier Kohle, die diese Frage entscheiden sollen, sind im Gange.

<sup>1)</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44** (1923), 1866; *Journ. phys. Chem.* **28** (1924), 992.

**Moskau, Karpow-Institut für Chemie, Juli 1926.**

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1926.



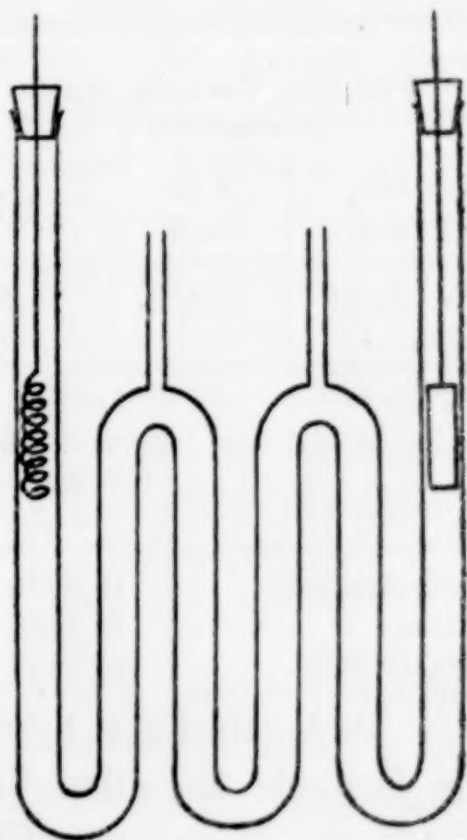
## Ionenüberführung von Lösungen in geschmolzenem Aluminiumbromid.

Von W. ISBEKOW.<sup>1)</sup>

Mit einer Figur im Text.

Die Versuche zur Bestimmung der Überführungszahlen der Ionen stellen die Fortsetzung einer systematischen Untersuchung von Aluminiumbromid als Lösungsmittel dar.<sup>2)</sup>

Die Apparate, in welchen diese Bestimmungen ausgeführt wurden, waren, wie aus der schematischen Zeichnung zu ersehen ist, gebogene Röhren, die einen inneren Durchmesser von 7—8 mm haben. Die seitlichen Schenkel sind 18—20 cm lang, die mittleren 8—10 cm. An die mittleren Schenkel sind oben zwei feine Röhrchen angeschmolzen, welche für das Entweichen der Luft bestimmt sind. Nachdem der Apparat gefüllt war, wurden die Röhrchen zugeschmolzen. Außerdem waren die Apparate zur bequemeren Handhabung und größerer Haltbarkeit in der Fläche der Zeichnung gebogen, so daß sich die seitlichen Schenkel nebeneinander befanden. Die seitlichen Röhren wurden in ein Stativ eingeklemmt und der Apparat wurde in einen Thermostat mit Paraffin getaucht. Die Lösungen wurden in besonderen großen Probierröhrchen mit einem abgezogenen Ende hergestellt, in welchen die beiden Komponenten nacheinander gewogen wurden. Von hier aus wurde das geschmolzene Gemisch in den im Thermostaten erhitzten Apparat gegossen. Die Elektroden wurden mittels Kautschukpfropfen befestigt.



<sup>1)</sup> Aus dem russischen Manuskript übertragen von S. LEVENSON-Berlin.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 71 (1911), 328; 84 (1913), 24; Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 80. Z. phys. Chem. 116 (1925), 304.

Nach der Elektrolyse wurde das Bad vorsichtig entfernt, wobei das Gemisch rasch erstarrte. Der ganze Apparat wurde hierauf in einen Kathoden-, einen Anoden- und einen mittleren Teil zerschnitten, welche zusammen mit dem Glase in Gefäßen mit Glasstopfen gewogen wurden. Nach Auflösung eines jeden Teiles wurde das Glas des Apparates gewogen und aus der Differenz das Gewicht des Gemisches bestimmt. Die Überföhrungszahlen wurden aus der Analyse sowohl des Kathoden- als auch des Anodenteiles bestimmt. Die Analyse des mittleren Teiles diente zur Kontrolle der hier bestehenden Unveränderlichkeit der Konzentration der Lösung. Es wurde der Strom von 250 Volt aus dem Netz benutzt. In die Kette wurde ein Silber-Coulombmeter eingeschaltet.

Es wurden die Überföhrungszahlen für drei Verbindungen bestimmt: KBr, AgBr und SbBr<sub>3</sub>. Wir föhren die Daten für jeden dieser Elektrolyten an.

Tabelle 1.  
Kaliumbromid.

Für den Versuch wurde genommen <sup>1)</sup>			Ausgeschieden im Coulomb- meter Ag in g	Strom- stärke in Milliamp.	t	Dauer der Elektrolyse
AlBr <sub>3</sub> in g	KBr in g	% KBr				
64,8580	8,8173	11,97	0,8767	81	110°	2 St. 40 Min.

	Gesamt- gewicht des Gemisches in g	KBr vor der Elektrolyse in g	KBr nach der Elektrolyse in g	Resultat der Elektrolyse KBr in g	Über- föhrungs- zahlen n <sub>k</sub> +
Kathodenteil . . .	19,0245	2,2208	3,3250	+ 1,1042	1,14
Mitte . . . . .	19,9966	2,3931	2,3940	+ 0,0009	
Anodenteil . . .	27,3135	3,3144	2,2100	- 1,1044	1,14

Als Anode diente bei diesem Versuch (Tab. 1) eine Aluminiumspirale, als Kathode bei allen Versuchen eine Platinspirale. Durch Analyse wurde die Menge von KBr nach Ausscheidung von Aluminium als Al(OH)<sub>3</sub> bestimmt. Da eine große Menge von AlBr<sub>3</sub> in der Lösung die Analyse erschwert hätte und zu Fehlern hätte föhren können, so wurden die Proben für die Analyse, zur Entfernung des überschüssigen AlBr<sub>3</sub>, in kleinen WÜRTZ'schen Kölbchen gewogen, wonach der größte Teil von AlBr<sub>3</sub> abgetrieben wurde. Der Rückstand wurde in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, und von dieser Lösung wurden

<sup>1)</sup> Nach dem Füllen des Apparates blieb ein Teil des Gemisches im Reagenzglas.



für die Analyse jedesmal 100 cm<sup>3</sup> genommen. Die Lösung wurde in einer Platinschale bis zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand bis 200° erhitzt. Eine derartige Erhitzung wurde deshalb vorgenommen, weil beim bloßen Eindampfen bis zur Trockenheit und dem darauffolgenden Ausfällen mit Ammoniak sich immer noch sehr viel Al(OH)<sub>3</sub> bildete, dessen Waschen bekanntlich Schwierigkeiten bietet. Bei dem erwähnten Erhitzen dagegen wurde der größte Teil des kristallinen AlBr<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O hydrolytisch zersetzt. Durch nachfolgenden Zusatz einer kleinen Menge von NH<sub>4</sub>OH wurde der Rest von AlBr<sub>3</sub> ausgefällt. Es bildete sich wenig Niederschlag, er war kompakt und ließ sich gut filtrieren und waschen. Das Filtrat, welches KBr enthielt, wurde abermals eingedampft und etwas unter dem Schmelzpunkt von KBr ausgeglüht.

Als Beispiel führen wir eine Berechnung an. Wie aus der Analyse ersichtlich, enthält der Kathodenteil (nach der Differenz) 19,0245 g – 3,3250 g = 15,6995 g AlBr<sub>3</sub>. In dieser Menge waren vor der Elektrolyse 2,1343 g KBr enthalten. Es kamen also 3,3250 g – 2,1343 g = 1,1907 g KBr hinzu. Da aber an der Kathode 0,0734 g Al ausgeschieden und dementsprechend 0,7229 g AlBr<sub>3</sub> zersetzt wurde, so ist der Prozentgehalt von KBr im Kathodenteil gestiegen, und in denselben 15,6995 g AlBr<sub>3</sub> war um 0,0865 g KBr mehr enthalten, als vor der Elektrolyse. Dank der Ionenüberführung kam somit 1,1907 g – 0,0865 g = 1,1042 g KBr hinzu. Dies entspricht 0,3627 g K oder 0,009277 Äquivalent. Da im Coulombmeter 0,008127 Äquivalent Ag ausgeschieden wurde, so ist die Über-

$$\text{föhrungszahl } n_{k+} = \frac{0,009277}{0,008127} = 1,14.$$

Nach Abzug von 0,7229 g AlBr<sub>3</sub>, welches sich von der Anode aus gebildet hatte, enthielt der Anodenteil 24,3806 g AlBr<sub>3</sub>. In dieser Menge waren vor der Elektrolyse 3,3144 g KBr enthalten. Somit war aus dem Anodenraum 3,3144 g – 2,2100 g = 1,1044 g KBr transportiert worden. Hieraus ergibt sich, wie oben, die Überföhrungszahl  $n_{k+} = 1,14$ .

Als Anode diente bei dem Versuch mit AgBr (Tabelle 2) eine Silberplatte. Da von der Anode 0,4167 g Ag in die Lösung übergang und sich dementsprechend 0,7254 g AgBr bildete, so wurde diese Menge zu dem für die Kathode aus der Analyse gefundenen Resultat hinzugefügt und von dem für die Anode gefundenen abgezogen. Bei der Analyse wurde AlBr<sub>3</sub> durch Auflösen im Wasser

abgetrennt, das ungelöste AgBr wurde abfiltriert und im Gooch-Tiegel gewogen.

Tabelle 2.  
Silberbromid.

Für den Versuch wurde genommen			Im Coulombmeter ausgeschiedene Ag-Menge in g	Strom- stärke in Milliamp.	<i>t</i>	Dauer der Elektrolyse
AlBr <sub>3</sub> in g	AgBr in g	% AgBr				
62,500	10,4606	14,33	0,4167	30	130°	3 St. 30 Min.

	Gesamt- gewicht des Gemisches in g	AgBr vor der Elektrolyse in g	AgBr nach der Elektrolyse in g	Resultat der Elektrolyse AgBr in g	Über- führungs- zahlen <i>n</i> <sub>Ag+</sub>
Kathodenteil . .	26,2341	3,7775	4,3894	+0,6119	0,843
Mitte . . . . .	21,8800	3,1371	3,1182	-0,0188	
Anodenteil . . .	22,2829	3,1771	2,5743	-0,6028	0,831

Tabelle 3.  
Antimontribromid.

Für den Versuch wurde genommen			Im Coulombmeter ausgeschiedene Ag-Menge in g	Strom- stärke in Milliamp.	<i>t</i>	Dauer der Elektrolyse
AlBr <sub>3</sub> in g	SbBr <sub>3</sub> in g	% SbBr <sub>3</sub>				
50,0830	22,5956	31,09	0,5064	19	130°	6 St. 40 Min.

	Gesamt- gewicht des Gemisches in g	SbBr <sub>3</sub> vor der Elektrolyse in g	SbBr <sub>3</sub> nach der Elektrolyse in g	Resultat der Elektrolyse SbBr <sub>3</sub> in g	Über- führungs- zahlen <i>n</i> <sub>1/2 Sb...</sub>
Kathodenteil . .	22,8272	7,1035	7,6453	+0,5418	0,962
Mitte . . . . .	18,8152	5,8496	5,8537	+0,0041	
Anodenteil . . .	25,3499	7,8715	7,3396	-0,5319	0,944

Die relativ hohe Konzentration von SbBr<sub>3</sub> wurde infolge des großen Widerstandes benutzt, welchen schwächere Lösungen bieten. Antimon wurde in Gestalt von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nach VORTMANN und METZEL<sup>1)</sup> bestimmt. Als Anode diente eine Antimonplatte. Da, entsprechend den im Coulombmeter ausgeschiedenen 0,5064 g Ag, auf der Anode sich wieder 0,5632 g SbBr<sub>3</sub> bildete, so wurde diese Menge zu dem

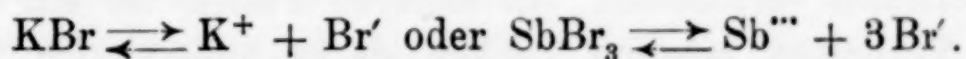
<sup>1)</sup> TREADWELL, Lehrbuch, Bd. II.



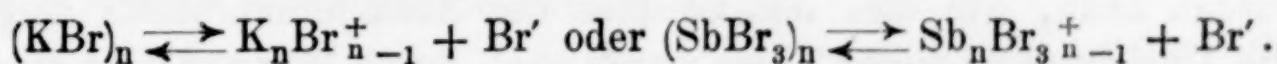
für die Kathode aus der Analyse gefundenen Resultat hinzugefügt und von dem für die Anode gefundenen abgezogen.

Bei der Elektrolyse von  $\text{SbBr}_3$  wird die ursprünglich hellgelbe Lösung im Kathodenraum allmählich dunkelbraun, bleibt jedoch durchsichtig. Beim Auflösen dieses Teiles in Wasser fällt ein reichlicher flockiger, schwarzer Niederschlag von metallischem Antimon aus. Somit bleibt ein Teil des an der Anode ausgeschiedenen Antimons in der Lösung in kolloidalem Zustande. Beim Auflösen des mittleren Teiles fiel ein derartiger Niederschlag nicht aus, was darauf hinweist, daß, trotz der verhältnismäßig langen Dauer der Elektrolyse, die einzelnen Teile des Elektrolyten sich miteinander nicht vermischen. Durch die Bildung einer kolloidalen Lösung läßt es sich erklären, daß, wie dies von mir früher bestimmt wurde, der Austritt des Stromes in bezug auf das ausfallende Antimon 75% ausmacht.

Bei der Berechnung der Überführungszahlen gehen wir vom einfachsten Ionisationsschema aus:



Der Umstand, daß die Überführungszahlen der Kationen sehr groß, diejenigen des Anions dagegen gering und im Falle von  $\text{KBr}$  sogar negativ sind, weist auf ein komplizierteres Dissoziationsschema hin. Um dasselbe zu bestimmen, ist zunächst notwendig zu berücksichtigen, daß die Elektrolyte in dem zu untersuchenden Lösungsmittel sich im assoziierten Zustande befinden. Berücksichtigt man also die angeführten Ergebnisse der Ionenüberführung, so muß die Dissoziation nach dem folgenden Schema verlaufen:

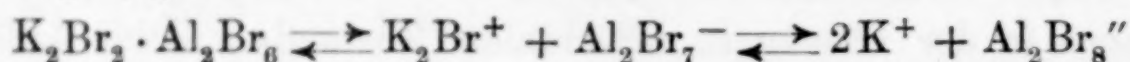


Da andererseits alle Elektrolyte mit  $\text{AlBr}_3$  Molekülverbindungen bilden, wie dies vom Verfasser<sup>1)</sup>, sowie von KENDALL, CRITTENDEN und MILLER<sup>2)</sup> festgestellt wurde, und umgekehrt Nichtelektrolyte solche Verbindungen nicht bilden, so findet in den zu untersuchenden Lösungen zweifellos eine Dissoziation komplexer Verbindungen der Elektrolyte mit dem Lösungsmittel bzw. eine Ionensolvatation statt. Solvatisiert müssen hierbei (wiederum in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden) die Anionen  $\text{Br}'$  sein. Indem die Solvatation das Volumen des Iones  $\text{Br}'$  vergrößert, verringert sie

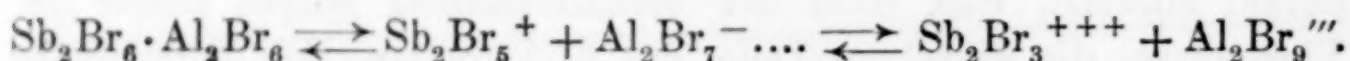
<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 80.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 45 (1923), 4.

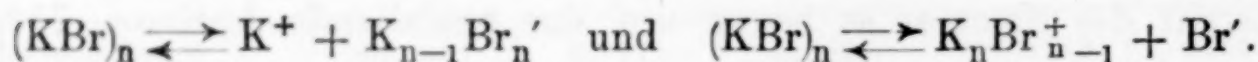
seine Beweglichkeit. Außerdem wird hier durch die zur Anode wandernden Moleküle des Lösungsmittels die Konzentration der Lösung herabgesetzt. Nehmen wir einen recht wahrscheinlichen assoziierten Zustand des Lösungsmittels selbst an, so können wir, entsprechend den festgestellten Formeln der Verbindungen  $K_2Br_2 \cdot Al_2Br_6$ ,  $Ag_2Br_2 \cdot Al_2Br_6$  und  $Sb_2Br_6 \cdot Al_2Br_6$ , das Ionisationsschema endgültig folgendermaßen darstellen:



und ebenso für die Lösung von AgBr und



Ein polymeres Molekül, z. B.  $(KBr)_n$ , kann natürlich auf zweierlei Weise dissoziieren:



Infolge der Solvation des  $Br'$ -Iones wird in unserem Falle das Gleichgewicht zwischen diesen zwei Schemen in der Richtung des zweiten Schemas verschoben. In anderen Fällen ist ein entgegengesetztes Verhalten möglich. Eben darin äußert sich u. a. der individuelle Einfluß des Lösungsmittels auf den Elektrolyten. So sind z. B. nach Untersuchungen von FRYCZ und TOLLOCZKO<sup>1)</sup> die Überföhrungszahlen für die Kationen  $K^+$  und  $NH_4^+$  in  $SbCl_3$  als Lösungsmittel (im Gegensatz von  $AlBr_3$ ) wesentlich geringer als für das  $Cl'$ -Ion. Deshalb ist hier auch das Ionisationsschema ein anderes. Hieraus folgt aber, daß die oft als Regel aufgestellte Behauptung, die Überföhrungszahlen seien stets größer für das mit dem Lösungsmittel gemeinsame Ion, nicht als zutreffend betrachtet werden kann, wie dies das Beispiel des Aluminiumbromids zeigt. Die Unrichtigkeit dieser These wurde auch durch WALDEN<sup>2)</sup> an einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln aufgezeigt. Die damit zusammenhängende Vorstellung von GROTHUS und DANNEEL über den Mechanismus der Stromentstehung ist, wenn überhaupt, so nur in einzelnen besonderen Fällen möglich und offenbar nur in jenen Fällen, wo das Lösungsmittel an sich wenigstens etwas dissoziiert ist.

Molekülverbindungen von Aluminiumbromid mit anderen Bromiden stimmen, in Verbindung mit den bestimmten Überföhrungszahlen, gut mit den Koordinationsformeln von WERNER<sup>3)</sup> überein,

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. I, 1913, 91 f.

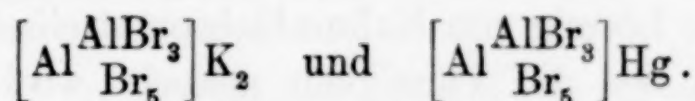
<sup>2)</sup> Das Leitvermögen der Lösungen, I. Teil (1924), 363.

<sup>3)</sup> Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie (1905), 69.



welcher für Aluminium die Koordinationszahlen 4 und 6 angibt. In der Tat bilden die Bromide ein- und dreiwertiger Elemente Verbindungen von einem Molekül mit einem Molekül  $\text{AlBr}_3$ , z. B.  $\text{KBr} \cdot \text{AlBr}_3$ ,  $\text{AgBr} \cdot \text{AlBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ ,  $\text{BiBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$  usw., oder nach WERNER  $[\text{AlBr}_4]\text{K}$ ,  $[\text{AlBr}_6]\text{Sb}$  usw.

Bromide zweiwertiger Elemente bilden dagegen Verbindungen von einem Molekül mit je zwei Molekülen  $\text{AlBr}_3$ , z. B.  $2 \text{AlBr}_3 \cdot \text{HgBr}_2$ ,  $2 \text{AlBr}_3 \cdot \text{CaBr}_2$ ,  $2 \text{AlBr}_3 \cdot \text{CdBr}_2$  u. a. Diese Verbindungen lassen sich nach WERNER folgendermaßen ausdrücken:  $[\text{AlBr}_4]_2\text{Hg}$ . Nimmt man nun den assoziierten Zustand von  $\text{AlBr}_3$  an, so können die angeführten Verbindungen so ausgedrückt werden:



#### **Zusammenfassung.**

1. Metallbromide sind in Lösung im geschmolzenen  $\text{AlBr}_3$  dissoziiert unter Bildung komplexer Ionen.

2. Die  $\text{Br}'$ -Ionen sind solvatisiert.

3. Die für einfache Ionen berechneten Überführungszahlen sind für Kationen wesentlich größer, als für das Anion. Für  $\text{K}'$  1,14; für  $\text{Ag}'$  (Mittelwert) 0,837; für  $\frac{1}{3} \text{Sb}'''$  0,953 (Mittelwert).

4. Die Meinung, daß die Überführungszahlen für das mit dem Lösungsmittel gemeinsame Ion stets größer sind, kann nicht als zutreffend betrachtet werden.

5. Die Molekülverbindungen von  $\text{AlBr}_3$  mit anderen Bromiden stimmen, in Verbindung mit den festgestellten Überführungszahlen, mit WERNER's Koordinationsformeln überein.

**Kiew**, *Laboratorium für physikalische Chemie am Polytechnikum.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1926.

## Die Hydrolyse von Zirkoniumchromat.

Von PANCHAPAKISA KRISHNAMURTI und BIMAN BIHARI DEY.<sup>1)</sup>

Das normale Chromat von Zirkonium bildet sich unter gewöhnlichen Bedingungen in Lösung nicht, nur das basische Chromat wird gefällt, wenn eine Lösung von Kaliumbichromat einer Zirkoniumsalzlösung zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht wird. Dies basische Chromat erleidet eine fortschreitende Hydrolyse, wenn man es abfiltriert und mit heißem Wasser wäscht, so daß das Filtrat immer gelb gefärbt ist. HABER<sup>2)</sup> hat angegeben, daß unter gewöhnlichen Bedingungen nur ein basisches Chromat erhalten wird, dessen Zusammensetzung wechselt. Durch die vorliegende Untersuchung soll die Zusammensetzung des Chromats festgestellt und seine Veränderung unter verschiedenen Bedingungen ermittelt werden.

Das normale Chromat von Zirkonium ist  $\text{Zr}(\text{CrO}_4)_2$  und das basische Salz  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ , aber diese beiden Salze werden nicht durch Fällung aus wäßriger Lösung erhalten und sind wahrscheinlich nicht existenzfähig. Das nächste basische Salz, das tatsächlich isoliert werden kann, ist  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ , bei dem von drei Molen  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$  das eine zu Hydroxyd hydrolysiert ist, während die beiden anderen als solche verbleiben. Die nächste Stufe, die gewöhnlich zur Beobachtung kommt, ist  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ ; sie entsteht aus zwei Molen  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ , wenn das eine von ihnen zu Hydroxyd hydrolysiert wird. Die nächste Stufe, die gleichfalls beobachtet werden kann, ist  $2\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ , welches offenbar ein Produkt der weiteren Hydrolyse ist. Man sieht also, daß die Zusammensetzung der basischen Chromate dargestellt werden kann durch eine allgemeine Formel  $m\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ , wo  $m$  und  $n$  einfache ganze Zahlen sind, nämlich 1:2, 1:1 und 2:1 bei den drei erwähnten basischen Chromaten.

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> *Monatsh. Chem.* 18 (1897), 687.



## Versuchsteil.

1. Stufe. Zu einer sehr konzentrierten, frisch hergestellten Lösung von Zirkonoxychlorid wurde eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat in großem Überschuß zugefügt. Zuerst trat kein Niederschlag auf. Als man das Gemisch aber einige Stunden stehen ließ und schüttelte, bildete sich ein kristallisierter Niederschlag, der sich leicht absetzte und gut filtrierbar war. Er wurde an der Pumpe abfiltriert, trocken gesaugt und weiter auf porösem Ton in einem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Pulvern trocknete man ihn in einem Wägegläschen im Luftschrank 3—4 Stdn. bei  $110^{\circ}$ . Teile davon wurden dann auf Zirkonium, Chrom und Wasser untersucht.

2 g  $\text{ZrOCl}_2$  in  $30 \text{ cm}^3$  Wasser wurden mit  $25 \text{ cm}^3$  gesättigter Bichromatlösung versetzt, blieben einige Stunden stehen, wobei sich ein Niederschlag abschied, den man an der Pumpe absaugte und in der beschriebenen Weise trocknete. Man erhielt die folgenden Analysenwerte.

	Gefunden	Berechnet für		
		$\text{Zr(OH)}_4 \cdot 2\text{Zr(OH)}_2\text{CrO}_4$	$\text{Zr(OH)}_2\text{CrO}_4$	$\text{Zr(CrO}_4)_2$
$\text{ZrO}_2$	57,65	57,50	50,95	38,00
$\text{CrO}_3$	31,20	31,26	41,57	62,00
Zr/Cr	2,62	2,61	1,74	0,87
Verlust beim Erhitzen	19,20	18,76	17,46	—

2. Stufe. Zu einer ziemlich verdünnten Lösung eines Zirkoniumsalzes wurde gesättigte Bichromatlösung in großem Überschuß zugesetzt und die Lösung zum Sieden erhitzt, bis ein Niederschlag erschien. Man erhielt die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden, rührte um und filtrierte an der Pumpe ab. Dann wusch man den Niederschlag einige Minuten mit kleinen Mengen Wassers. Selbst wenn der Niederschlag in verdünnten Zirkoniumsalzlösungen mit einem großen Überschuß von Kaliumbichromat in der Kälte erzeugt wurde, erhielt man dieselben Ergebnisse. Auch wenn die Lösung des Zirkoniumsalzes mit einem großen Überschuß gesättigter Kaliumbichromatlösung behandelt wurde und man dem in der Kälte gefällten Chromat langsam eine Natriumacetatlösung zusetzte, hatte der Niederschlag ungefähr dieselbe Zusammensetzung. In diesem Falle war er aber gelatinös und schwer zu filtrieren.

Nr. 1. 2 g  $\text{ZrOCl}_2$  in 100  $\text{cm}^3$  Wasser wurden versetzt mit 25  $\text{cm}^3$  gesättigter Kaliumbichromatlösung, worauf man das Gemisch kochte, filtrierte und mit 10–15  $\text{cm}^3$  Wasser auswusch. Der Niederschlag wurde wie vorher getrocknet und analysiert.

Nr. 2. 3 g  $\text{ZrOCl}_2$  in 300  $\text{cm}^3$  Wasser wurden mit 40  $\text{cm}^3$  gesättigter Kaliumbichromatlösung behandelt, blieben eine Zeitlang stehen, worauf man den Niederschlag an der Pumpe abfiltrierte und zweimal mit 10  $\text{cm}^3$  Wasser wusch.

Nr. 3. 2 g Zirkonnitrat in 200  $\text{cm}^3$  Wasser wurden gefällt durch Zusatz von 30  $\text{cm}^3$  gesättigter Bichromatlösung und so viel einer verdünnten Natriumacetatlösung, daß ein Niederschlag entstand. Diesen filtrierte man an der Pumpe ab und wusch ihn zweimal mit 10  $\text{cm}^3$  Wasser. Er wurde bei 120° 4–5 Stunden getrocknet.

	Gefunden			Berechnet für
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	$\text{Zr(OH)}_4 \cdot \text{Zr(OH)}_2\text{CrO}_4$
$\text{ZrO}_2$	61,92	61,52	61,89	61,44
$\text{CrO}_3$	25,27	24,85	24,82	25,05
Zr/Cr	3,48	3,52	3,54	3,49
Verlust beim Erhitzen	19,55	18,90	—	19,54

3. Stufe. Wenn zu einer verdünnten Lösung eines Zirkoniumsalzes Kaliumbichromat nur in geringem Überschuß zugesetzt und die Lösung dann gekocht wurde, so hatte der abfiltrierte und mit siedendem Wasser ausgewaschene Niederschlag angenähert die Zusammensetzung  $2\text{Zr(OH)}_4 \cdot \text{Zr(OH)}_2\text{CrO}_4$ . Ein Niederschlag derselben Zusammensetzung wurde auch erhalten, wenn eine verdünnte Lösung eines Zirkoniumsalzes mit einem geringen Überschuß von Bichromat behandelt und das Chromat durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von Natriumacetat bis zum Entstehen einer Fällung versetzt wurde. Man wusch den Niederschlag zweimal mit kaltem Wasser und trocknete ihn mehrere Stunden bei 120°.

	Gefunden			Berechnet für
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	$2\text{Zr(OH)}_4 \cdot \text{Zr(OH)}_2\text{CrO}_4$
$\text{ZrO}_2$	66,30	65,68	65,80	65,95
$\text{CrO}_3$	17,68	18,36	18,05	17,93
Zr/Cr	5,30	5,10	5,18	5,23
Verlust beim Erhitzen	—	20,65	—	20,45



Beim fortgesetzten Waschen mit siedendem Wasser nahm der Prozentgehalt an Zirkon im Niederschlag allmählich zu, während der Gehalt an Chrom abnahm, so daß man schließlich ein Verhältnis von Zr:Cr von 8 erhielt. Dies zeigt deutlich die Instabilität des Chromats und die fortschreitende Hydrolyse durch Wasser.

Folgendes Analysenverfahren wurde angewendet: Das getrocknete und gepulverte Zirkoniumchromat wurde in Teilen von etwa 0,2 g in zwei Becher abgewogen. Dann behandelte man es mit Schwefelsäure (1:2) in der Siedehitze, bis vollständige Lösung eingetreten war (etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde). Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt der Gefäße vorsichtig mit Wasser verdünnt.

Zur Bestimmung von  $\text{CrO}_4''$  wurde der Inhalt eines Bechers in einen konischen Kolben übergeführt, abgekühlt, verdünnt und nach Zusatz von überschüssigem Kaliumjodid mit  $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Dies lieferte die in der Probe vorhandene  $\text{CrO}_3$ -Menge.

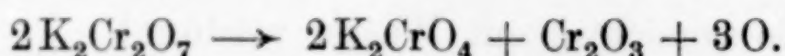
Der Inhalt des zweiten Bechers wurde verdünnt und das Zirkonium durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Den Niederschlag filtrierte man ab und wusch ihn sorgfältig mit siedendem Wasser, um alles Chromat zu entfernen. Auch dann enthielt er noch eingeschlossenes Chromsalz und man löste ihn deswegen in heißer verdünnter Salpetersäure, erhitzte zum Sieden und fällte mit einem großen Überschuß einer salpetersauren Lösung von Natriumjodat. Es schied sich ein voluminöser weißer Niederschlag aus, den man nach halbstündigem Stehen abfiltrierte und sorgfältig mit Wasser auswusch. Das so erzeugte Zirkoniumjodat löste man in heißer Chlorwasserstoffsäure auf unter Zusatz von etwas Natriumsulfit, um das Jod frei zu machen. Man kochte die Lösung und fällte das Zirkonium durch Ammoniak als Hydroxyd, wusch den Niederschlag gut aus und verglühte zu  $\text{ZrO}_2$ . — Der Gewichtsverlust beim Erhitzen wurde bestimmt, indem man etwa 0,2—0,3 g des trockenen Chromats in einem Platintiegel abwog, stark über dem Gebläse etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzte und dies wiederholte, bis konstantes Gewicht eingetreten war. Das Chromat zerfällt in  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Der Gewichtsverlust umfaßt sowohl das gebundene Wasser, wie auch das Gewicht des bei der Umwandlung von  $\text{CrO}_3$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  freigewordenen Sauerstoffs.



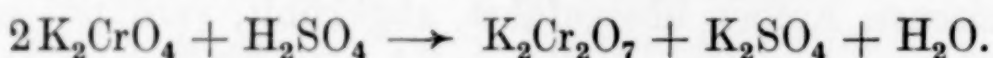
Wenn richtig erhitzt worden ist, so hat das entstehende Produkt eine tiefgrüne Farbe; anderenfalls ist es grau, oder nur hellgrün. Der

theoretische Verlust beim Erhitzen nach den angegebenen Formeln wurde dann mit den tatsächlich gefundenen Werten verglichen.

Bei den ersten Versuchen, wo die Verbindungen ohne Waschung analysiert wurden, ermittelte man das überschüssige Bichromat in der Probe folgendermaßen: Nach Bestimmung des Glühverlustes in der beschriebenen Weise wurde der Inhalt des Tiegels wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen. Das Filtrat titrierte man dann mit Thiosulfat nach Zusatz von Kaliumjodid und verdünnter Schwefelsäure. Das freie Bichromat in der Substanz zersetzt sich beim Erhitzen folgendermaßen:



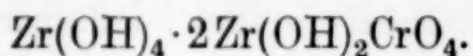
Beim Ansäuern tritt dann die Reaktion ein:



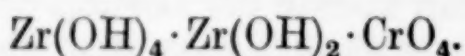
Demnach entspricht die doppelte Menge des tatsächlich verbrauchten Thiosulfats dem freien Bichromat der Probe. Die in den Tabellen angegebenen Werte von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{CrO}_3$  sind unter Berücksichtigung dieser Korrektur berechnet.

#### **Zusammenfassung.**

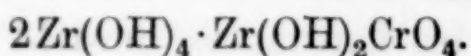
1. Der Niederschlag von Zirkoniumchromat aus konzentrierten Zirkoniumsalzlösungen mit einem großen Überschuß von Kaliumbichromat scheint zusammengesetzt nach der Formel:



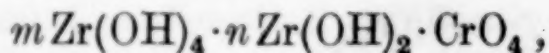
2. Das Chromat aus verdünnteren Zirkonsalzlösungen mit überschüssigem Bichromat in der Hitze oder in der Kälte, mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat gefällt, nähert sich der Formel:



3. Das Chromat aus sehr verdünnten siedenden Zirkoniumlösungen mit einem geringen Überschuß von Bichromat entspricht nach dem Auswaschen mit heißem Wasser ungefähr der Formel:



4. Die verschiedenen Verbindungen, die man durch progressive Hydrolyse von Chromat mit siedendem Wasser erhält, lassen sich darstellen durch die allgemeine Formel:



wo  $m$  und  $n$  ganze Zahlen sind.

**Madras, Presidency College.**

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1926.



## Thermische Kolloidsynthesen.<sup>1)</sup>

Von A. GUTBIER †.

### III. Kolloides Quecksilber.

(Experimentell bearbeitet von R. KÖHLER und W. SCHIEBER.)

Bekanntlich hat IVAR NORDLUND † als erster kolloide Quecksilberlösungen in Gegenwart von Leitfähigkeitswasser als Dispersionsmittel mit Hilfe einer thermischen Dispersionsmethode in Gestalt von braunroten, nur einige Stunden lang unverändert haltbaren Flüssigkeiten darstellen können.<sup>2)</sup>

Da nichts unversucht gelassen werden sollte, um zu längere Zeit beständigen Präparaten von kolloidem Quecksilber zu gelangen, habe ich nach einigen von W. SCHIEBER ausgeführten orientierenden Versuchen im Anschluß an die thermischen Kolloidsynthesen von Schwefel<sup>3)</sup> und Selen<sup>4)</sup> durch RICHARD KÖHLER die Untersuchungen NORDLUNDS wiederholen und nach verschiedenen Richtungen hin erweitern lassen. Hierbei wurde sorgfältig gereinigtes Quecksilber und die in der ersten Mitteilung<sup>5)</sup> beschriebene Quarzapparatur benutzt, die man für den vorliegenden Fall, wo mit Verklebungen ja nicht zu rechnen ist, nur zweckmäßig dahin abändert, daß man die Öffnung der Spitze des Quarzrohrs auf 0,5 mm verengert. Die sonstige Arbeitsweise entsprach durchaus der in der Abhandlung über kolloiden Schwefel geschilderten.

Die mit reinem, möglichst luftfreiem Wasser<sup>6)</sup> von gewöhnlicher Temperatur durchgeführten Versuche brachten eine vollkommene Bestätigung der von NORDLUND mitgeteilten Ergebnisse, dessen Angaben durch die folgenden, von dem, weil außerhalb seines Themas liegenden, nicht berücksichtigten Beobachtungen ergänzt werden können.

<sup>1)</sup> ALEXANDER GUTBIER starb am 4. Oktober 1926. Die Korrektur dieser Abhandlung wurde in der Redaktion gelesen. Lx.

<sup>2)</sup> *Kolloid-Zeitschr.* 26 (1920), 128.

<sup>3)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 163.

<sup>4)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 155 (1926), 199.

<sup>5)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 163.

<sup>6)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 163.

Die thermische Kolloidsynthese läßt sich mit Erfolg auch dann bewerkstelligen, wenn man den überhitzten Quecksilberdampf in die mit etwas flüssigem Wasser angefüllte Höhlung eines Eisblocks eintreten läßt, und führt unter diesen Bedingungen zu Systemen, die, vom Bodensatz abgegossen und dann durch gut gewaschenes Papier filtriert, in normaler Konzentration undurchsichtig, im auffallenden Licht schwach grau sind. Obwohl an und für sich, wie das bei dem vorliegenden Verfahren immer festgestellt worden ist, die vorgelegte Flüssigkeit während des Einleitens des Dampfs nur ganz geringe Temperaturerhöhung erfährt, empfiehlt es sich doch, das Dispersionsmittel durch Einstellen in Eiswasser so weit zu kühlen, daß es nicht über  $5-10^{\circ}$  warm ist; dann werden, wie die Untersuchung unter dem Kardioid-Ultramikroskop lehrte, Reaktionsprodukte von etwas größerer Homogenität erhalten, als wenn das Wasser Zimmertemperatur aufweist. — Die frisch hergestellten kolloiden Quecksilberlösungen laufen durch sorgfältig gewaschenes Filtrierpapier hindurch, ohne daß irreversible Zustandsänderungen ausgelöst werden; wenige Stunden nach ihrer Bereitung koagulieren die Sole, wenn sie mit Filtrierpapier in Berührung kommen, weitgehend, manchmal sogar quantitativ. — Unter allen Umständen ist die Beständigkeit der nach der thermischen Dispersionsmethode entstehenden Präparate sehr beschränkt: länger als 24 Stunden war keines der vielen Systeme, die zur Beobachtung gelangten, ohne Veränderung haltbar. Der vollkommene Zerfall, namentlich der von bei sehr niedrigen Temperaturen hergestellten Sole, kann allerdings auch einige Tage in Anspruch nehmen. — Allgemein sind auch diese kolloiden Lösungen überwiegend polydispers; sie enthalten viele, in lebhafter BROWN'scher Bewegung befindliche Teilchen. — An sogleich untersuchten, ganz frischen Filtraten konnte nachgewiesen werden, daß die Dichte, die Zähigkeit und die Oberflächenspannung sich zahlenmäßig nur unbedeutend von den Werten unterscheidet, die für das Dispersionsmittel selbst festzustellen sind. — Im Apparat von A. COEHN<sup>1)</sup> wandert die disperse Phase unter dem Einfluß einer Spannung von 110 oder 220 Volt langsam zur Anode. — Änderungen, und zwar sowohl Erniedrigung als auch Erhöhung der Temperatur wirken auffallend ungünstig und rufen durchaus gleichartig Beschleunigung des freiwilligen Zerfalls der wäßrigen Systeme hervor. — 0,1 n-Elektrolytlösungen koagulieren bei gewöhnlicher Temperatur mit ziemlich großer Ge-

<sup>1)</sup> Z. Elektrochem. 15 (1909), 653.



schwindigkeit und führen immer zu irreversiblen Abscheidungen. — Der elektrolytisch oder durch Wägung von Quecksilbersulfid zu ermittelnde Gehalt der frischen Filtrate an kolloid-disperser Phase kann bis auf 2,5% unschwer gesteigert werden. Quecksilberverbindungen irgendwelcher Art, im besonderen Oxyd, ließen sich in den hier gewonnenen kolloiden Lösungen nicht nachweisen.

Weiterhin ist versucht worden, die Quecksilbersole zu stabilisieren.

Ein Zusatz von schützend wirkenden Stoffen, wie Gelatine, Gummi arabicum usw., den man den fertigen Systemen vor oder nach der Filtration in dem zum Schutz geeigneten Maß und in Form wäßriger Extrakte erteilt, bringt so gut wie keinen Erfolg. Die Mischungen scheiden auch unter den günstigsten derartigen Konzentrationsverhältnissen die Hauptmenge des kolloiden Quecksilbers in der gleichen Zeit wie die mit entsprechenden Mengen von reinem Wasser verdünnten Vergleichspräparate als irreversiblen Bodensatz aus. Als einziger Unterschied ist allgemein festzustellen, daß die zunächst über den Niederschlägen noch bestehenbleibenden schwach farbigen Flüssigkeiten, Sole also von sehr geringer Konzentration an kolloidem Quecksilber, zur endgültigen freiwilligen Koagulation einige Tage mehr beanspruchen, als das bei den rein wäßrigen Systemen der Fall ist.

Dagegen gelingt es, die Haltbarkeit der Quecksilbersole doch bis zu einem gewissen Grad zu erhöhen dadurch, daß man bei der Herstellung der Präparate schützende Kolloide anwesend sein läßt, d. h. daß man wäßrige Extrakte geeigneter Stoffe als Dispersionsmittel vorlegt.

Unter den zahlreichen in Betracht gezogenen Schutzkolloiden hat Gummi arabicum sich im vorliegenden Fall eigentlich am besten bewährt, so daß nur die diesbezüglichen Versuche kurz erwähnt werden sollen. Die thermische Kolloidsynthese vollzieht sich unter denselben Erscheinungen wie sonst und führt zu Systemen, die vollkommen undurchsichtig sind und im auffallenden Licht schwach grau schimmern. Die Flüssigkeiten lassen, wenn sie mit Wasser stark verdünnt werden, das Licht rotbraun bis sepiabraun durchscheinen, vertragen im frischen Zustand Filtration, ohne irreversible Zustandsänderungen zu erleiden, sondern aber im Dialysator, selbst unter den schonendsten Bedingungen, ziemlich schnell und weitgehend Niederschläge ab, die nicht zu peptisieren sind. Der über Zellstoff<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 15.

filtrierte wäßrige Extrakt von „Gummi arabicum electum Ia“ entfaltet erkennbare schützende Wirkung bereits in einer Konzentration von 0,2%, denn die so hergestellten kolloiden Quecksilberlösungen lassen sich manchmal schon bis zu 6 Tagen aufbewahren, ehe vollständiger Zerfall eintritt; sie sind aber gegen Temperaturänderungen, namentlich gegen Erhitzen noch außerordentlich empfindlich, koagulieren auf Zusatz von 0,1 n-Elektrolytlösungen innerhalb kürzester Zeit und lassen sich auf keine Weise, nicht einmal vorübergehend, in den festen kolloiden Zustand überführen. Mit steigender Konzentration des Extrakts erhöht sich, allerdings weit langsamer, die Beständigkeit der Reaktionsprodukte. Am besten geeignet scheint als Dispersionsmittel ein 1%iger Extrakt des Schutzstoffs zu wirken. Mit ihm sind, zwar nicht immer, aber doch in der Mehrzahl vieler Versuche Quecksilbersole erhalten worden, die erst in der zweiten Woche irreversibel zu koagulieren begannen, in der dritten Woche noch rehbraun in der Durchsicht waren und dann erst unter Annahme eines merkwürdig grünstichig braunen Farbtons zugrunde gingen. Flüssigkeiten dieser Art sind wohl gegen 0,1 n-Elektrolytlösungen noch recht empfindlich, werden aber durch Temperaturerhöhung, soweit es sich nicht um anhaltendes Kochen etwa handelt, nicht mehr zu spontan oder überraschend schnell eintretendem Zerfall veranlaßt. Sie sind leicht von dem oben angegebenen Gehalt an kolloidem Quecksilber gewinnbar, zeigen unter dem Kardioid-Ultramikroskop zahlreiche, lebhaft bewegte Teilchen von ausgesprochen polydispersem Charakter und lassen sich über konzentrierter Schwefelsäure im Glasschälchen zu einem tief dunklen, glänzenden Beschlag eindunsten, der mit warmem Wasser digeriert ein braunes, allerdings nur kurze Zeit beständiges sekundäres System liefert. Die sekundären Sole zerfallen unter allen Umständen innerhalb 24 Stunden vollkommen irreversibel, nachdem sie wiederum den grünstichig braunen Farbton angenommen haben.

Auch zu dieser Untersuchung standen, wie mit aufrichtigem Dank erwähnt sei, Mittel zur Verfügung, die vom Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und von der Gesellschaft der Freunde der Thüringischen Landes-Universität freundlichst gewährt worden sind.

*Jena, Chemisches Laboratorium der Universität, im August 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1926.

---



## Veränderungen auf der Oberfläche eines frisch zerriebenen kristallartigen Salzes.

Von D. BALAREW.

TAMMANN<sup>1)</sup> nimmt an, daß beim Spalten eines Kristalls Spaltungen von einigen Atomkomplexen und also chemische Veränderungen auf der neuen Oberfläche stattfinden können. Zur Unterstützung dieser Annahme spaltete TAMMANN Platten von Glimmer und findet, daß das erste Waschwasser aus einer frischgespaltenen Platte mehr Rückstand auszieht als die folgende gleiche Portionen Wasser.

Im Zusammenhang mit diesem von TAMMANN ausgesprochenen Gedanken habe ich folgende Versuche gemacht.

Ein frisch zerriebenes Pulver muß eine sehr rauhe Oberfläche besitzen. Es war zuerst interessant festzustellen, ob diese Oberfläche an der Luft mit der Zeit schnell und merklich sich verkleinert, bzw. sich ausglättet.

Die Versuche wurden mit zerriebenen Kristallen von KBr,  $K_2SO_4$ , NaCl und KCl gemacht. Die Salze wurden von mir umkristallisiert, da die Handelssalze unrein waren — das KBr und  $K_2SO_4$  hatten alkalische Reaktion. Die Umkristallisation wurde aus einer neutral gegen Phenolphthalein-Lösung ausgeführt und die auf diese Weise gereinigten Salze wurden über konzentrierter  $H_2SO_4$  getrocknet.

Erhitzt man die Kristalle der genannten Salze in einem Luftbad bis 300—400°, so findet eine Hydrolyse zwischen den festen Salzen und des auf ihren Oberflächen adsorbierten Wassers statt. Ein Teil von der Säure verdampft und dank dieser Hydrolyse bzw. diesem Abgehen der Säuren zeigt das erkaltete Salz eine stark alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein. Daß tatsächlich in diesem Fall das Wasser eine Rolle gespielt hat, spricht die Tatsache, daß, wenn die Erhitzung langsam und in Vakuum ausgeführt wird, das erhitzte Salz nach der Erkaltung eine viel schwächere alkalische Reaktion zeigt.

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 130 (1923), 87.

Da die Stärke des hydrolytischen Zerfalls von der Größe der Oberfläche abhängt, versuchte ich diesen Zusammenhang zu benutzen, um zu entscheiden, ob die Oberfläche eines zerriebenen Kristalls bei altern sich ausglättet.

Die Kristalle der obengenannten vier Salze wurden in einem Porzellanmörser fein zerrieben. Nach 24 Stunden wurde das auf diese Weise dargestellte Pulver, wie auch ein frisch bereitetes, in zwei Röhren aus Jenaer Glas gebracht und mit einem T-förmigen Rohr mit einer Hochvakuumpumpe verbunden. Darauf wurden die beiden Röhren durch ein Wasserbad bis  $100^{\circ}$  (während 15 Minuten) und dann in einem Luftbade langsam (während 1 Stunde) bis  $360-400^{\circ}$  erhitzt. Die Pumpe arbeitete von Anfang der Erhitzung ununterbrochen. Nach dem Erkalten zeigte sich, daß immer das ältere Pulver eine schwächere alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein zeigte, als das frisch zerriebene. Diese Verschiedenheit konnte man qualitativ ganz sicher und klar durch die Stärke der roten Farbe bestätigen, wenn man nach dem Erkalten die beiden Pulver mit gleichen Volumen phenolphthaleinhaltigen Wassers versetzt.

Dafür, daß die erwähnte Verschiedenheit in dem Verhalten zwischen frisch zerriebenen und älteren Pulvern hauptsächlich im Zusammenhang mit der Verkleinerung bzw. Ausglätten der Oberfläche der zerriebenen Kristalle steht, sprechen folgende Beobachtungen.

In dem erhitzten Pulver befinden sich stets organische Substanzen in Form von Staub. Beim Erhitzen verkohlen diese Substanzen. Bei allen meinen Versuchen beobachtete ich, daß das ältere Pulver immer mehr von verkohlten Substanzen enthält und mehr braun gefärbt ist, als das frisch zerriebene Pulver. Diese Verschiedenheit in der Braunfärbung rührt wohl daher, daß mit der Zeit die Teile des Pulvers zusammenbacken, und daß der auf diese Weise eingeschlossene Staub beim Erhitzen das Salz stärker färbt.

Also unterstützen meine Versuche die Annahme, daß mit der Zeit eine merkliche Verkleinerung bzw. Ausglätten der Oberfläche des frisch zerriebenen Pulvers stattfindet.

*Sofla, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1926.

---



## Zur Kenntnis der Katalyse.

Von D. BALAREW.

Experimenteller Teil mit N. KOLEW.

Die Resultate einer meiner früheren Arbeiten<sup>1)</sup> führten zu folgender Erklärung für die Bedeutung des  $P_2O_5$  bzw. der Produkte seiner Hydratisation bei dem Zerfallen des Alkohols.

Bei niedriger Temperatur besitzt der Alkohol in dem System  $P_2O_5 \cdot C_2H_5OH$  eine sehr kleine Dampfspannung, und darum addiert in dem Gebiet von niedrigen Temperaturen das  $P_2O_5$  den Alkohol unter Bildung von einigen sauren Phosphaten. Bei einer mäßigen Erhöhung der Temperatur bleibt die Dampfspannung des Alkohols in demselben System noch unbedeutend klein. Bald aber — bei 130 bis 150° — erreicht man die Temperatur des Zerfallens der in dem System gebildeten sauren Phosphate, und von diesem Moment an erfolgt das katalytische Zerfallen des Alkohols unter Abgabe von  $C_2H_4$ .

Diese Auffassung vom Mechanismus des katalytischen Zerfalls des Alkohols wird von der Beobachtung gestützt, daß das  $C_2H_4$  in einem Temperaturintervall über 160° von einer großen Menge von Dämpfen flüchtiger Ester der Phosphorsäure — unlöslich in Wasser — begleitet ist. Diese normalen Ester sind zweifellos Produkte von dem Zerfall, herrührend von den zuerst gebildeten sauren Phosphaten — intermediären Produkten des Prozesses.

Übrigens drückt sich graphisch für das System  $P_2O_5 \cdot C_2H_5OH$  die katalytische Einwirkung des  $P_2O_5$  bzw. der Produkte seiner Hydratisierung dadurch aus, daß das Zerfallgebiet der sauren Phosphate die  $P, T$ -Kurve des Alkohols in dem System durchschneidet.

Falls die von mir gegebene Erklärung der Rolle des Katalysators bei der betreffenden Reaktion richtig ist, müßte folgendes zu erwarten sein.

Mit der Erhöhung der Temperatur auch in dem Gebiet der Zersetzung der sauren Phosphate müßte sich die Affinität des Alkohols

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 104 (1922), 368.

gegen  $P_2O_5$  bzw.  $HPO_3$  mehr und mehr vermindern, d. h. die Dampfspannung des Alkohols müßte sich in dem System  $P_2O_5 \cdot C_2H_5OH$  mehr und mehr vergrößern. In dem Temperaturgebiet, wo diese Verminderung der Affinität bzw. die Vergrößerung der Dampfspannung des Alkohols schon bedeutend ist, müßten mit der Erhöhung der Temperatur immer größere Mengen von Alkoholmolekülen, die auf der Oberfläche des Katalysators aufstoßen, mit ihm nicht in chemische Verbindung treten, sondern von ihm nur adsorbiert werden. Dabei ist zu erwarten, daß auch die auf diese Weise adsorbierten Alkoholmoleküle zerfallen könnten, da viele Tatsachen uns zwingen anzunehmen, daß die Spannkraft des Wassers in den Molekülen von adsorbiertem und freiem Alkohol, wie auch die Geschwindigkeit des Abspaltens desselben, verschieden sind. Übrigens müßte in dem Gebiet der teilweisen Verbindung des Alkohols mit dem  $P_2O_5$  bzw. der Phosphorsäure bei der Steigerung der Temperatur das Äthylen von immer kleiner werdenden Mengen von flüchtigen Estern begleitet werden, nämlich Mengen, die nur der Zahl der dabei gebildeten Moleküle von sauren Phosphaten entsprechen — nicht aber den Molekülen Alkohol, die wegen ihrer Adsorption an der Oberfläche des  $P_2O_5$  bzw. der Phosphorsäuren zerfallen sind.

Endlich müßte bei vollkommener thermischer Dissoziation, d. h. in dem Temperaturgebiet, in welchem die Alkoholmoleküle von den Phosphorsäuren nur adsorbiert sind, das Äthylen frei von Äthylphosphaten sein.

Die Versuche unterstützen diese Schlußfolgerungen.

Die Phosphorsäure wurde mit Bimsstein in ein Rohr gebracht. Zuerst wurde das Rohr in einem Strom von Luft durch ein Legierungsbad bzw. durch Chromnickeldraht elektrisch bis  $400^\circ$  erhitzt. Das Äthylen wurde über destilliertem Wasser im gleichen Kolben aufgefangen. Nach einigen Stunden Stehenlassen wurde die Lösung mit  $HCl$  oder  $NaOH$  gekocht, damit die Verseifung der flüchtigen Ester und eine Konzentrierung der Lösung stattfinden konnte.

I. Es hat sich gezeigt, daß wirklich bei Erhöhung der Temperatur die Menge der normalen Ester, die zusammen mit dem Äthylen verflüchtigt sind, sich vermindert. Das kann man dadurch feststellen, daß beim Erhitzen des Katalysators bis  $160^\circ$  — Arbeiten mit absolutem Alkohol, Erhitzen mit Chromnickeldraht, Hineinstecken des Pyrometers in die Bimssteinstücke — das Wasser, über welchem das Äthylen aufgefangen wurde, von den in ihm ungelösten Estern ganz trüb wird. Zeigt das Pyrometer  $260^\circ$ , so wird das Wasser schwach



getrübt. Bei  $390^{\circ}$  wird das Wasser ganz klar — frei von in ihm unlöslichen Äthylphosphaten. Parallel mit der Verminderung der Trübung des Wassers durch diese Ester vermindert sich auch der Estergeruch des Wassers. Der Unterschied in der Trübung und im Geruch war in diesem Falle so groß und deutlich, daß die quantitative Bestimmung der Menge der gebildeten Phosphorsäureester zwecklos war. Bei den darauffolgenden Versuchen erwies sich als nötig, die Mengen der gesamten freien und als Ester verflüchtigten Phosphorsäure zu bestimmen.

II. Da mit der Erhöhung der Temperatur die Flüchtigkeit der freien Phosphorsäure bzw. des  $P_2O_5$  steigt, so müßte man erwarten — falls die Menge der Phosphorsäure, die in Form von Estern verflüchtigt, wirklich nach der im Anfang dieses Beitrags gemachten Annahme sich vermindert —, daß die Kurve der gesamten verflüchtigten Menge Phosphorsäure ein Minimum besitzt. Die Versuche haben wirklich ein solches Minimum bestätigt.

Gearbeitet wurde mit absolutem Alkohol. Erhitzt wurde das System mit dem Katalysator wie bei I.

$t$ in $^{\circ}$	$Mg_2P_2O_7$ in g, erhalten von der gesamten Menge Phosphorsäure, die mit $850\text{ cm}^3$ $C_2H_4$ verflüchtigt
140	0,0079
205	0,0023
365	0,0100

III. Bei Arbeiten mit wasserhaltigem Alkohol ist die Menge der mit dem Äthylen verflüchtigten Phosphorsäure — frei und als Ester — größer.

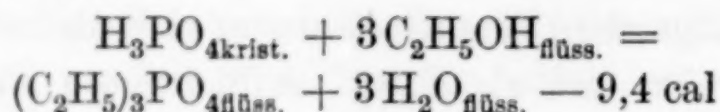
Arbeiten mit 90%igem Alkohol. Erhitzen des Rohres durch ein Legierungsbad. Das Pyrometer wird in das geschmolzene Metall hineingesteckt.

$t$ in $^{\circ}$	$Mg_2P_2O_7$ in g
246–260	0,0205
304	0,0178
395	0,0291

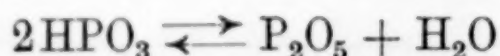
IV. Leitet man Dämpfe von Normaläthylphosphat —  $(C_2H_5)_3PO_4$  — über bis  $300^{\circ}$  erhitzten Bimsstein mit Phosphorsäure, so zerfallen sie unter Abgabe von ungesättigten Gasen, worunter sicher auch Äthylen ist. Falls übrigens in dem Temperaturintervall um  $300^{\circ}$  der Gang des katalytischen Zerfalls noch ähnlich dem Gang der Reaktion unter dieser Temperatur ist, so müßten die flüchtigen Ester — wenigstens ein Teil von ihnen — nach ihrer Entstehung zerfallen. Dadurch

könnten die Resultate I, II und III eine ganz andere und einfache Erklärung bekommen als die, welche ich oben gegeben habe. Es hat sich aber erwiesen, daß in unserem Fall der Katalysator über 300° den Alkohol theoretisch nicht addieren kann.

Aus den Resultaten CAVALIER's<sup>1)</sup> bezüglich des thermischen Effektes der Reaktion



kann man schließen, daß überhaupt die Affinität der Phosphorsäure und auch des  $\text{P}_2\text{O}_5$  gegen Alkohol viel kleiner ist als die Affinität des Wassers gegen dieselben Verbindungen. Es folgt also, daß in dem System Phosphorsäuren-Alkohol — bzw.  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Alkohol — bei jeder Temperatur der Alkohol eine größere Dampfspannung besitzen wird als das Wasser in dem System Phosphorsäuren-Wasser bzw.  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Wasser bei derselben Temperatur. Da bei 300° die Metaphosphorsäure zu dissoziieren anfängt, besitzt also von dieser Temperatur an das Wasser in dem System:



eine meßbare Spannkraft. Deshalb muß die Spannkraft des Alkohols bei dieser Temperatur in dem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Alkoholsystem noch größer sein, als die Spannkraft des Wassers in dem System  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Wasser. Das bedeutet, daß bei diesen Bedingungen das  $\text{P}_2\text{O}_5$  entweder keine Alkoholmoleküle addieren, oder es mit Alkohol nur teilweise in Verbindung treten wird. Sowohl das  $\text{P}_2\text{O}_5$  als auch die Metaphosphorsäure sind bei dieser Temperatur flüssig.

In unserem Fall aber findet das Zerfallen des Alkohols unter Wasserabgabe statt — an jeder Molekel  $\text{C}_2\text{H}_4$  entsteht ein Molekül Wasser. Es muß darum wegen der großen Spannkraft des Wassers bei 300° und vielleicht bei einer noch höheren Temperatur kein  $\text{P}_2\text{O}_5$ , sondern nur Metaphosphorsäure in dem System existieren. Da diese Säure bei 300° zu dissoziieren anfängt, also keine Addierungsfähigkeit gegenüber dem Wasser besitzt, so wird zweifellos diese Säure bei dieser Temperatur die Alkoholmoleküle nicht addieren können. Unter diesen Bedingungen könnte man — nach den Gründen, die ich in meiner früheren Arbeit (l. c.) zu dieser Frage aufgestellt habe — eine besonders starke Adsorption der Alkoholmoleküle auf der Oberfläche der Metaphosphorsäure erwarten.

<sup>1)</sup> *Ann. de Chim. et de Phys.* VII. 18 (1899), 3, 467.



Übrigens stört das Zerfallen des Normaläthylphosphats bei 300° nicht die Deutung der Resultate I, II, III und V als solche, die ihrerseits die am Anfang dieses Beitrages gemachte Annahme bestätigen.

V. Bei den Versuchen I, II und III habe ich bemerkt, daß die Geschwindigkeit des katalytischen Zerfallens stark von der Temperatur abhängt — bei niedriger Temperatur ist sie sehr gering. Da bei dem langsameren Zerfallen zur Entstehung bestimmter Volumen von Äthylen größere Mengen von Alkoholdämpfen über den Katalysator gehen werden als bei einem schnelleren Zerfallen, so müßte experimentell festgestellt werden, ob die bei den Versuchen II und III gefundenen Minima nicht eine Folge dieser Verschiedenheit sind.

Es wurden die Versuche wiederholt, aber bei konstantem Alkoholdampfstrom und unter Messen der Zeit, in welcher ein bestimmtes Volumen von Äthylen sich ansammelt.

Kolben mit absolutem Alkohol und Platinstücken beschickt, wurden in ein Wasserbad mit konstanter Temperatur von 83,5° hineingesetzt. Das Thermometer wurde in das geschmolzene Metall hineingesteckt.

Nr. des Versuchs	$t$ in °	Volumen des gesammelten Gases in $\text{cm}^3$	Zeit in Min.	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in g
I	227	280	32	0,0011
	310	850	12	0,0007
	390	850	12	0,0133
II	213	95	60	0,0007
	240	350	30	0,0007
	310	850	9	0,0007
	400	850	5,5	0,0055

Das Gewicht von  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , das 850 ccm  $\text{C}_2\text{H}_4$  und 30 Minuten entspricht, ist folgendes:

$t$ in °	Versuch I			Versuch II			
	227	310	390	213	240	310	400
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in g	0,0031	0,0019	0,0380	0,0032	0,0017	0,0021	0,0325

Diese Resultate zeigen also, daß das bei den Bedingungen meiner Versuche entdeckte Minimum in der Kurve der gesamten Menge verflüchtigter Phosphorsäure tatsächlich eine Folge davon ist, daß bei Erhöhung der Temperatur ein Gebiet kommt, wo das  $\text{HPO}_3$  bzw. das System  $\text{HPO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$  die Alkoholmoleküle nicht mehr addieren kann.

#### Zusammenfassung.

Bei der Untersuchung des katalytischen Zerfallens des Alkohols bei verschiedenen Temperaturen in Anwesenheit von  $\text{P}_2\text{O}_5$  bzw. der

Hydratisationsprodukte konnten vier Temperaturgebiete unterschieden werden.

1. Gebiet der Addierung des Alkohols durch  $P_2O_5$  bzw. die Phosphorsäuren unter Bildung einer Reihe von sauren und normalen Phosphaten.

2. Gebiet, in welchem der Alkohol von der Phosphorsäure auch addiert wird, in welchem aber die dabei gebildeten sauren Phosphate zerfallen.

3. Gebiet, in welchem der Alkohol sich nur teilweise mit der Phosphorsäure verbindet, und

4. Gebiet, in welchem der Alkohol von der Phosphorsäure nur adsorbiert wird.

In den letzten drei Temperaturgebieten findet das katalytische Zerfallen des Alkohols statt. Übrigens wurde ein Beispiel gefunden, in welchem eine Reaktion, die in einem Temperaturintervall einen ganz bestimmten Gang besitzt, bei Erhöhung der Temperatur in eine katalytische übergeht, und zwar auf eine solche Weise, daß sich zuerst als intermediäre Produkte bestimmte chemische Verbindungen bilden, bei Erhöhung der Temperatur aber diese Verbindungen teilweise dissoziiert werden, und endlich das katalytische Zerfallen nur durch Adsorption des Alkohols an der Oberfläche der Phosphorsäure stattfindet.

Durch dieses Beispiel erscheinen drei Beispiele aus der Theorie der Katalyse als eng miteinander verbunden.

*Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1926.

---



Über Molekular- und Atomvolumina XI.<sup>1)</sup>

## Die Volumina von Chloro- und Aquo-kobaltiaken.

Von ERWIN BIRK.

1. Die Volumina der Luteosalze der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, der Schwefelsäure und der Oxalsäure setzen sich, wie früher gezeigt wurde, additiv aus den Räumen der Bestandteile zusammen; Luteochlorid ist dagegen dichter und erweist sich, wie W. BILTZ und E. BIRK bereits in der ersten Arbeit über diesen Gegenstand fanden,<sup>2)</sup> als gleichräumig dem an einem Chloratom ärmeren Hexamminkobaltochlorid. Die Frage war, wie sich die Kobaltiake verhalten, die im Kerne außer Ammoniak negative Bestandteile enthalten. Die Versuchsergebnisse an den geprüften Chloriden enthält Tabelle 1.

Tabelle 1.

Nr.	Verbindung	Mol -Vol. gef.	NH <sub>3</sub> -Vol.	Chlorvol.	$\Delta$
1	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	156,4 <sup>3)</sup>	19,4	11,0 = $\frac{2}{3}$ d. Nullp.-Vol.	$\begin{matrix} > 1,4 \\ > 1,8 \\ > 2,1 \end{matrix}$
2	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	140,2	19,1	12,6	
3	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	125,5	18,9	14,4	
4	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]	112,0	18,6	16,5 = $\frac{1}{1}$ d. Nullp.-Vol.	

Bei der Erörterung der Frage der Gleichräumigkeit war es zunächst zweifelhaft geblieben<sup>4)</sup>, ob die im Vergleiche zum Hexamminkobaltosalze dichtere Packung auf eine Kontraktion des ammoniakhaltigen Kations oder des Anions oder auf beides zurückzuführen sei. Drei Gründe sprechen zurzeit dafür, daß der Kationenraum

<sup>1)</sup> Abh. X, E. BIRK und W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 153 (1926), 115. Die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung XI wurden von W. BILTZ bereits in einer zusammenfassenden Darstellung: „Zur Kenntnis des Volumengesetzes der festen Stoffe“ (Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., Sitz. v. 16. 7. 1926) mitverwertet.

<sup>2)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 127 (1923), 34.

<sup>3)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 127 (1923), 42.

<sup>4)</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* 134 (1924), 129.

in den Luteosalzen dem in den Kobaltosalzen gegenüber nicht wesentlich geändert und der normale ist, wie er sich aus den Nullpunkträumen berechnet. Erstens fanden sich, wie in der vorigen Abhandlung dieser Reihe gezeigt und eingangs erwähnt wurde, Luteosalze, die dem Additivitätssatze der Nullpunktsvolumina streng folgen, ohne daß sie in der Farbe und im chemischen Verhalten im übrigen unter den anderen Luteosalzen eine Ausnahmestellung einnehmen. Zweitens zeigen röntgenographische Untersuchungen, über die später zu berichten sein wird, daß das Gitter des Hexamminkobaltjodids sich von dem des Hexamminkobaltojodids im wesentlichen nur durch die Zahl und Lage der Jodatome unterscheidet, und drittens erweist sich nunmehr das Volumen des Trichlorotriamminkobalts als Summe der Nullpunktsvolumina der Bestandteile. Rechnet man mit  $\text{Co} = 6,8$ ;  $\text{Cl} = 16,5$ ; und dem mittleren Werte des Ammoniak-Nullpunktsvolumens 19,0, so ergibt sich für dieses Salz das Volumen 113,3, welcher Wert mit dem gefundenen auf 1% übereinstimmt. Dieser Nichtelektrolyt verhält sich also ebenso normal, wie eine Fülle anderer anorganischer und organischer Stoffe. Unter Zugrundelegung des gefundenen Wertes 112,0 ergibt sich für 1  $\text{NH}_3$  statt 19,0 der Wert 18,6. Die Gleichräumigkeit verlangt, wenn sie, wie soeben begründet, auf den Wechsel des scheinbaren Anionenvolumens zurückführt, für Chlor im Luteochlorid zwei Drittel des Nullpunktsvolumens:  $\frac{2}{3} \cdot 16,5 = 11,0$ ; dann folgt für Ammoniak das Volumen 19,4, also ein Wert ebenfalls durchaus innerhalb der Grenzen der möglichen Ammoniak-Nullpunktswerte, 18—20. Aber ein schwacher Gang ist erkennbar, und er gestattet für den Stoff Nr. 2 und Nr. 3 der Tabelle die Schätzung der Zwischenwerte 19,1 und 18,9. Für die scheinbaren Chlorvolumina berechnen sich damit die tabellierten Zahlen. Diese veranschaulichen gut den kontinuierlichen Übergang in der Reihe der Kobaltamine von dem Grenzfalle strenger Additivität zu dem Grenzfalle, in dem das scheinbare Anionenvolumen nur zwei Drittel des Nullpunktsvolumens ausmacht. Bemerkenswert ist die stetig größer werdende Differenz der Chlorvolumina. Sie deutet darauf hin, daß bei der Additivität des Nichtelektrolyten die Grenze der Beständigkeit erreicht ist. Weitere Aufweitung würde zur Sprengung des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes führen. In der vorigen Abhandlung waren nur die Extreme beschrieben; nunmehr erweisen sich die Zwischenverbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  auch räumlich als Übergangsglieder.



Tabelle 2.

Verbindung	Mol.-Vol.	$\Delta$	H <sub>2</sub> O-Vol.
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub> . . . . .	156,4	$\begin{matrix} >2,6 \\ >2,6 \\ >2,1 \end{matrix}$	—
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]Cl <sub>3</sub> . . .	153,8		17,0
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> . .	151,2		16,9
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub> . .	149,1		17,0
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub> . . . . .	140,4	$\begin{matrix} >2,4 \\ >2,9 \end{matrix}$	—
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O·Cl]Cl <sub>2</sub> .	137,8		16,8
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	134,9		16,5
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl . . . . .	125,5	$>2,6$	—
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)·Cl <sub>2</sub> ]Cl	122,9		16,2
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]F <sub>3</sub> <sup>1)</sup> . . . . .	127,9	$>2,5$	
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]F <sub>3</sub> <sup>1)</sup> . .	125,4		
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]F <sub>3</sub> ·6 HF <sup>1)</sup> .	174,5	$>2,8$	
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]F <sub>3</sub> ·6 HF <sup>1)</sup>	171,7		

2. Wasser nimmt in Hydraten im allgemeinen sein Nullpunktsvolumen von etwa 14 cm<sup>3</sup> ein<sup>2)</sup>; es gilt dies auch für Hexahydrate vom WERNER'schen Oktaedertyp.<sup>3)</sup> Die Frage war, inwieweit dieses Volumen des Wassers auch dann zur Geltung käme, wenn das Wasser als Substituent in einen, im übrigen von Ammoniak erfüllten Oktaederkomplex eintritt. In Tabelle 2 ist aus den beobachteten Molekularräumen zunächst die Differenz gebildet, deren geringer Wechsel zeigt, daß die Wirkung überall ziemlich die gleiche ist, d. h. ebenso, wie Ammoniak, betätigt sich Wasser additiv am Aufbau des Komplexraumes. Nun ist die Differenz der Nullpunktsräume von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O: 19,0 – 14,0 = 5,0; der beobachtete Unterschied ist aber viel kleiner, m. a. W. es wird nach wie vor der Raum des Komplexes unbeschadet des Eintrittes von Wasser im wesentlichen noch durch sein ursprüngliches Volumen im Hexammin bestimmt. Man kann das bei den Chloriden auch so zeigen, daß man subtraktiv aus den gefundenen Molekularräumen und den nach Tabelle 1 zuständigen Ammoniak- und Chlorräumen das Wasservolumen berechnet, wie dies in Spalte 4 der Tabelle 2 geschehen ist. Das Wasservolumen liegt überall zwischen seinem Eigenvolumen 14,0 und dem des Ammoniaks, das es ersetzt hat. Diesem kommt es in den reinen Aquokomplexen näher, jenem in Komplexen, an denen auch noch Chlor teil hat. Der vorliegende Fall gehört zu den nicht seltenen, in denen die

<sup>1)</sup> E. BIRK und W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 118.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **143** (1925), 231. Näheres vergl. in der S. 111, Anmerk. 1, zitierten zusammenfassenden Abhandlung von W. BILTZ.

<sup>3)</sup> E. BIRK und W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **150** (1926), 20.

Raumbeanspruchung eines Kristalles einer Änderung seiner chemischen Zusammensetzung nicht oder nur unvollkommen folgt.

Tabelle 3.

S u b s t a n z	A n a l y s e				Dichtemessungen <sup>1)</sup>			
	K o b a l t		C h l o r		g-Ein- wage	Verdr. Petrol.	D <sub>4</sub> <sup>25</sup>	Mol.- Vol.
	ge- funden	be- rechnet	ge- funden	be- rechnet				
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O]Cl <sub>3</sub> . Roseo-chlorid . .	21,88 %	21,96 %	—	—	1,1881 1,1305	0,5465 0,5195	1,744 1,745	154,0 153,8
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ·Cl]Cl <sub>2</sub> . . Purpureo-chlorid.	23,50 %	23,54 %	—	—	1,5325 1,3451	0,6877 0,6034	1,787 1,788	140,2 140,1
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> Diaquo-roseo-chlor	21,96 %	21,88 %	—	—	1,1867 1,3374	0,5341 0,6013	1,782 1,784	151,2 151,1
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·(Cl <sub>2</sub> )]Cl . Praseo-chlorid . .	25,23 %	25,26 %	45,51 %	45,56 %	1,4653	0,6318	1,860	125,5
	25,19 %	25,26 %	45,47 %	45,56 %	1,4866	0,6416	1,859	125,6
	25,17 %	25,26 %	45,49 %	45,56 %	1,5257 <sup>2)</sup>	0,6581	1,860	125,5
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O] <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub>	21,74 %	21,83 %	39,29 %	39,38 %	1,8430	0,8161	1,8114	149,1
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·Cl <sub>3</sub> ] . . .	27,16 %	27,25 %	49,07 %	49,15 %	0,8329	0,3458	1,932	112,0
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·(H <sub>2</sub> O)· Cl]Cl <sub>2</sub>	23,41 %	23,44 %	42,17 %	42,30 %	1,3349	0,5867	1,825	137,8
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> · Cl]Cl <sub>2</sub>	23,30 %	23,36 %	42,24 %	42,14 %	2,3014	0,9861	1,872	134,9
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·(H <sub>2</sub> O)· Cl <sub>2</sub> ]Cl Dichro-chlorid	25,09 %	25,15 %	45,39 %	45,37 %	2,5110	1,0556	1,908	122,9

3. Präparatives. Roseochlorid und Purpureochlorid wurden hergestellt nach der Vorschrift von H. und W. BILTZ.<sup>3)</sup>

Diaquo-roseochlorid wurde hergestellt nach S. M. JÖRGENSEN<sup>4)</sup> aus Carbonatotetramminchlorid. Die Darstellung des letzteren gelingt nicht so leicht wie die des entsprechenden Nitrates oder Sulfates, da Neigung zur Bildung von Nebenprodukten besteht.

Praseochlorid wurde ebenfalls nach S. M. JÖRGENSEN<sup>5)</sup> aus Carbonatotetramminchlorid hergestellt.

Die Herstellung von Triammintriaquokobaltichlorid erfolgte nach WERNER<sup>6)</sup> aus dem Triammintrinitratokobalt durch Behandeln mit

<sup>1)</sup> Die Dichte des Petroleums betrug bei allen Messungen 0,8021.

<sup>2)</sup> Präparat und Messung von W. HOLVERSCHEIT.

<sup>3)</sup> Übungsbeispiele, 1920, S. 171.

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. 2 (1892), 294.

<sup>5)</sup> Z. anorg. Chem. 14 (1897), 415.

<sup>6)</sup> Ber. 39 (1906), 2678.



essigsäurehaltigem Wasser und Fällen mit konz. HCl bei 0°. Schnelles Absaugen der kaltgehaltenen Fällung ist Bedingung, da sonst Zersetzung zu „Dichrosalz“ eintritt.

Ebenfalls nach WERNER<sup>1)</sup> wurde der Nichtelektrolyt Triammintrichlorokobalt hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente das „Dichrosalz“,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , das man am einfachsten nach S. M. JÖRGENSEN<sup>2)</sup> aus dem Triammintrinitrokobalt herstellte. Dieses wieder läßt sich unschwer gewinnen nach der Vorschrift von H. und W. BILTZ.<sup>3)</sup> Zur Darstellung des Triammintrichlorokobalts ist die sorgfältigste Einhaltung der umständlichen und zeitraubenden WERNER'schen Vorschrift Bedingung; besonders ist tagelanges Auswaschen des verhältnismäßig schwerlöslichen Endproduktes unbedingt notwendig, da man sonst keine analysenreine Substanz erhält. Aus 85 g „Dichrosalz“ als Ausgangsmaterial, wurden schließlich 0,84 g reines Triammintrichlorokobalt erhalten, eine Ausbeute, die sich mit Angaben WERNER's gut deckt.

Die beiden Verwandten des Purpureochlorids, das Tetrammin-aquo-chloro-kobaltichlorid und das Triammin-diaquo-chloro-kobaltichlorid zeigen fast die gleiche prozentuale Zusammensetzung in Bezug auf Ammoniak und Chlor. Wenn trotzdem zur Identifizierung nur Kobalt und Chlor bestimmt wurden, so konnte es ohne Bedenken als ausreichend angesehen werden, da die Art der Herstellung die beiden Körper hinreichend klärt. Zur Darstellung von Triammin-diaquo-chloro-kobaltichlorid ging man vom „Dichrosalz“ aus, das den Triammin-komplex bereits enthält und nicht mehr mit Ammoniak in Berührung kommt. Über zwei Zwischenkörper erhält man nach WERNER<sup>4)</sup> die reine Verbindung.

Das Tetramminaquo-chloro-kobaltichlorid wurde dagegen nach S. M. JÖRGENSEN<sup>5)</sup> über das Tetramminkarbonatochlorid hergestellt.

4. Analytisches. Zur Analyse wurden die Substanzen mit einem kleinen Überschuß von n/10-Kalilauge gekocht. Das Kobaltihydroxyd wurde abfiltriert und in Salzsäure gelöst. Kobalt wurde

---

<sup>1)</sup> Ber. 39 (1906), 2677.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 5 (1894) 187; 14 (1897), 418; 17 (1898), 475.

<sup>3)</sup> Übungsbeispiele, 1920, S. 175.

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. 15 (1897), 159.

<sup>5)</sup> J. prakt. Chem. (2) 42 (1890), 122; Z. anorg. Chem. 17 (1898), 465.

mit einer bekannten Nickelmenge zusammen elektrisch gefällt. Im Filtrat des Kobalhydroxyds wurde das Chlor bestimmt.<sup>1)</sup>

Herrn Prof. W. BILTZ sei an dieser Stelle ganz besonderer Dank ausgesprochen für das Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat, und die Beratung bei der Auswertung der vorliegenden Versuchsergebnisse, sowie für die Bereitstellung der Arbeitsmittel des von ihm geleiteten Institutes.

<sup>1)</sup> Das gleiche Verfahren eignet sich ganz besonders gut zur Aufarbeitung der reichlichen Reste von Kobaltammoniakaten. Die Reste werden  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Natronlauge gekocht, und das Kobaltihydroxyd abgenutscht. Nach Lösen in Schwefelsäure kristallisiert leicht reines Kobaltsulfat wieder aus.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1926.

**Anmerkung bei der Korrektur.** Zu einer mir während des Druckes der vorliegenden Abhandlung zugegangenen Veröffentlichung von F. Ephraim und O. Schütz [*Helv. chim. acta* 9 (1926) 629] über den gleichen Gegenstand sei bemerkt:

1. Auf Seite 629, Anmk. 4) wird die hier bestimmte Dichte des Bromids  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Br}_3 = 2,340$  zitiert, statt der gleichfalls hier bestimmten des Jodids  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{J}_3 = 2,746$ .

2. Die Dichten von Roseochlorid, Chloropurpureochlorid, Croceo- und Flavochlorid stimmen mit meinen Ergebnissen innerhalb 0,3% überein; dagegen steht dem Werte für das Praseochlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl} = 1,799$  der hier an drei verschiedenen, analysenreinen Präparaten ermittelte Wert 1,860 gegenüber. Da in der Abhandlung von Ephraim und Schütz keine Analysen angegeben werden, halte ich meinen Wert für den zuverlässigeren. Legt man diesen zugrunde, so fallen gewisse statistische Unstimmigkeiten fort. Aus dem gleichen Grunde schienen mir Neubestimmungen an analytisch geprüften Proben der von Ephraim und Schütz gemessenen Bromide der Chloro- und Bromopurpureo-Reihe und Jodiden der Croceo- und Flavo-Reihe erwünscht.

3. Die Volumina der Doppelsalze von Kobaltiaken (S. 630—631) lassen sich in der Mehrzahl recht gut als Summe der Volumina der Einzelsalze betrachten.



## Die Haltbarkeit alkalischer Lösungen von Kaliumferricyanid als Ätzmittel in der Mikroskopie.

Von TAKEJIRO MURAKAMI und KIN'ICHI SOMEYA.<sup>1)</sup>

Mit 9 Figuren im Text und einer Tafel.

### I. Einleitung.

Beim Studium der Legierungen des Systems Eisen-Chrom-Kohle<sup>2)</sup> untersuchte einer der Verfasser (MURAKAMI), die Brauchbarkeit verschiedener alkalischer Oxydationsmittel und fand dabei, daß eine Lösung von 10 g Kaliumferricyanid und 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser gute Resultate lieferte. Dies Reagens läßt sich auch vorteilhaft bei der Aufsuchung verschiedener Carbide verwenden, nicht nur in Chromstählen, sondern auch in Wolfram- und Molybdänstählen sowie auch zur Entdeckung der Phosphide in Stählen und Gußeisen. Der besondere Vorzug dieses Reagenses, wodurch es sich von einer Natriumpikratlösung unterscheidet, besteht darin, daß seine Ätzwirkung auch bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend groß ist, so daß seine Anwendung in unserem Institut sich sehr empfahl. Die Benutzung dieses Reagenses bei mikroskopischen Untersuchungen scheint auch in anderen Ländern<sup>3)</sup> verbreitet zu sein, und es wird vielfach als MURAKAMIS Reagens<sup>4)</sup> erwähnt. Seine Verwendung ist nicht beschränkt auf Eisenlegierungen, sondern es kann auch bei Aluminiumlegierungen benutzt werden. Als Beispiel für seine Verwendung in diesem Falle mag die Untersuchung von T. ISHIHARA<sup>5)</sup> genannt sein, wo das Reagens erfolgreich bei der mikroskopischen Prüfung benutzt wurde.

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL, Berlin.

<sup>2)</sup> MURAKAMI, *Sc. Rep.* 7 (1918), 217.

<sup>3)</sup> RUSSEL, *Journ. Iron. and Steel Inst.*, 1921, Nr. 2, 247; DAEVES, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 118 (1921), 55; DAEVES, *Stahl u. Eisen* 41 (1921), 1262; MC QUIGG, *Trans. Amer. Soc. Min. Met. Eng.* 69 (1923), 831; OBERHOFFER, DAEVES u. RAPATZ, *Stahl u. Eisen* 44 (1924), 432 usw.

<sup>4)</sup> DAEVES benutzte eine Lösung von 20 g Ferricyanid und 10 g Kaliumhydroxyd in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, die er Murakami-Daevesreagens nannte.

<sup>5)</sup> ISHIHARA, *Sc. Rep.* 13 (1924), 427.

Dies Reagens ist nicht sehr stabil, da bei längerem Stehen Zersetzung und Abscheidung von Ferrihydroxyd allmählich stattfindet; und demnach schien es wünschenswert, eine eingehende Untersuchung über die verschiedenen Bedingungen dieser Umwandlung anzustellen, d. h. über seine Haltbarkeit, die Stärke des Angriffes auf die zu prüfenden Proben, die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Zersetzung und der Ätzwirkung in bezug auf eine Änderung der Konzentration des Alkalis und des Ferricyanides.

## II. Der Einfluß der Konzentration auf die Ätzwirkung.

Um den Einfluß der Konzentration des Reagenses auf die Ätzwirkung zu untersuchen und um gleichzeitig die Stärke von Kalium- und Natriumhydroxyd als Alkalien zu vergleichen, wurden die folgenden 13 Lösungen verschiedener Art hergestellt.

Tabelle 1.

Nr. der Lösung	g in 100 cm <sup>3</sup> Lösung			Nr. der Lösung	g in 100 cm <sup>3</sup> Lösung		
	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	KOH	NaOH		K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	KOH	NaOH
1	5	5	—	8	15	5	—
2	5	10	—	9	15	10	—
3	10	3	—	10*	20	10	—
4	10	5	—	11	10	—	5
5	10	10	—	12	10	—	10
6	10	15	—	13	10	—	20
*7	10	20	—	—	—	—	—

Die mit einem (\*) bezeichneten Lösungen blieben im Sommer unverändert, als aber im Winter die Raumtemperatur niedriger wurde, schied sich eine merkliche Menge des Ferricyanides aus. 100 Teile reines Wasser lösen 33 Teile des Ferricyanides bei 4° C; die Löslichkeit wird aber durch Zusatz von Kaliumhydroxyd sehr herabgesetzt. Wenn 10 g Kaliumhydroxyd zu 10 ccm der Lösung hinzugefügt werden, so scheiden sich 20 g des Ferricyanides unlöslich aus, während ein Zusatz von 20 g Kaliumhydroxyd die Löslichkeit derart herabsetzt, daß selbst 10 g des Salzes nicht gelöst werden.

Um die Ätzwirkung zu prüfen, benutzten wir einen Schnelldrehstahl der folgenden Zusammensetzung:

C = 0,65%; W = 17,25%; Cr = 4,80%; Si = 0,28%; Mn = 0,11%.  
Etwa 1 Dutzend Proben dieses Sonderstahles wurde geprüft in Form von 1 cm<sup>3</sup>-Würfeln. Sie wurden gut poliert, nach dem Eintauchen in die erwähnten Lösungen für verschieden lange Zeiten heraus-



genommen, sogleich mit Wasser gewaschen und mit einem Blasebalg getrocknet. Dann prüfte man sie durch ein Objektiv mit Ölimmersion, um den Ätzungsgrad der Carbide zu untersuchen. Da man fand, daß bei allen geprüften Lösungen die Reihenfolge der Änderung der Ätzung mit der Eintauchzeit dieselbe war, so werden nur die Ergebnisse des Versuches mit der Lösung Nr. 5 mitgeteilt.

Tabelle 2.

Reagens Nr. 5 [10%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 10%  $\text{KOH}$ ].

Eintauchdauer in Sekunden	Grad der Färbung	Bemerkungen
1	Hellgrünlichgelb bis hellrot	ungenügend
2	Wie oben, Intensität der Farbe mehr bräunlich.	„
5	Wie oben; Farbe wird mehr und mehr hellbraun.	„
10	Große Körner hellbraun, kleine Körner bräunlich.	weniger ungenügend
15	Fast alle Körper braun; im Mittelpunkt der größeren Körner bleiben hellbraune bis grünlichgelbe Teile.	gut
20	Wird intensiver braun.	„
25	Wie oben, rötlichbraun; am Grunde beginnt sich neue hellbraune Substanz auszuscheiden.	„
30	Tiefbraun. Der hellbraune Stoff am Grunde wächst.	etwas überätzt
40	Dunkelbraun; die Grenzen der Carbide werden undeutlich.	überätzt

Die Fig. 1, Tafel 1, zeigt denselben Schnelldrehstahl nach Ätzung mit Salpetersäure; die Carbide werden in der Hitze angegriffen. Fig. 2, Tafel 1, zeigt eine genügend geätzte Probe; die Carbide haben eine geeignete Färbung. Fig. 3, Tafel 1, zeigt eine so überätzte Probe, daß die Grenzen der Carbide undeutlich geworden sind.

Man sieht demnach, daß dies Reagens bereits in einer Sekunde eine schwache Färbung hervorruft. Die Farbe ist zuerst sehr hell, wobei die Tönung wechselt zwischen grün, gelb, rot usw., aber ihre Intensität nimmt mit der Eintauchzeit zu, während die Tönung überall zuerst hellbraun und dann tiefbraun wird. Die kleineren Körner werden schneller gefärbt, als die größeren. Bei den letzten werden die Grenzen schneller gefärbt als das Innere, so daß sehr häufig die Färbung beider Teile verschieden erscheint, wenn die Ätzung bis zu einem gewissen Grad vorgeschritten ist. Nach weitreichender Ätzung wird die Färbung der Carbide tiefbraun und in

der Nähe der gefärbten Carbide tritt ein hellbrauner Stoff auf. Es war zuerst schwierig, die Natur dieses Stoffes festzustellen; aus den Tatsachen aber, daß er nur in einem gewissen fortgeschrittenen Stadium der Ätzung erscheint, daß er häufiger auftritt, wenn die Probe mit Wasser gewaschen und durch Anblasen mit Luft getrocknet wird, während er nicht erscheint, wenn man mit Alkohol wäscht und sorgfältig ohne Blasen trocknet, mußte man schließen, daß es sich um Ferrioxyd handelt, welches braun gefärbt ist und sich auf der Oberfläche der Carbide abgeschieden hat, wobei ein Teil dieses Stoffes beim Trocknen mit Luft an Stellen getrieben wird, wo sich kein Carbid befindet. Wenn die Eintauchzeit ausgedehnt wird, so wird die Abscheidung auf dem Carbid stärker und verwischt die Carbidgrenzen, wie man aus der Fig. 3, Tafel 1, sehen kann.

Der Fortschritt der Färbung wechselt so allmählich mit der Abscheidung von Ferrioxyd und hat keine bestimmte Grenze; hierdurch ergibt sich eine Schwierigkeit beim Vergleich der Wirkung von Ätzlösungen verschiedener Konzentrationen. In jedem Fall aber ist ein roher Vergleich möglich, wenn wir als Periode der guten Ätzung den Zeitraum betrachten zwischen dem Punkt, wo alle Carbidteilchen braun gefärbt sind bis zu dem Punkt, wo die braune Farbe intensiver wird, aber nicht so stark, daß die Grenzen un deutlich erscheinen. Der Zeitraum der günstigen Ätzung für jede Lösung, bestimmt aus Beobachtungen der Färbung bei verschiedenen Eintauchzeiten ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Ergebnisse wurden alle ein oder zwei Tage nach der Herstellung einer neuen Lösung erhalten. Die Lösungen wurden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und benutzt.

Tabelle 3.

Lösung Nr.	g in 100 cm <sup>3</sup> Lösung			Brauchbare Zeitdauer der Ätzung (Sek.)
	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	KOH	NaOH	
1	5	5	—	20—40
2	5	10	—	15—40
3	10	3	—	40—160
4	10	5	—	20—40
5	10	10	—	15—25
6	10	15	—	5—15
7	10	20	—	5—10
8	15	5	—	10—20
9	15	10	—	5—15
10	20	10	—	5—10
11	10	—	5	20—40
12	10	—	10	15—30
13	10	—	20	10—20



Aus dieser Tabelle ist das Folgende zu erkennen: 1. bei konstanter Menge von Ferricyanid nimmt die Färbung mit Zunahme an Alkali zu; 2. wird das Alkali konstant gehalten, so wird die Färbung stärker mit Zunahme des Ferricyanides; 3. beim Vergleich von Kalium- und Natriumhydroxyd findet man, daß jenes etwas wirksamer ist als dieses. Wenn die Mengen von Alkali und Ferricyanid beide größer sind als 5%, so erhält man eine ausreichende Färbung bereits, wenn man 20 Sekunden oder weniger ätzt. Diese Feststellung gilt aber nur für einige Schnellarbeitsstähle, sowie für Stähle mit hohem Wolfram- oder Molybdängehalt, bei denen man eine ausreichende Färbung erhält, wenn die Konzentrationen von Alkali und Ferricyanid gering sind. Bei Chromstählen oder Phosphiden in Gußeisen, oder bei gewöhnlichen Stählen wird die Färbung etwas schwieriger erreicht, und in diesen Fällen sind Lösungen mit mehr als 10% Ferricyanid und Alkali vorzuziehen. Die Konzentration der Lösung muß also der Probe, für die sie Verwendung findet, angepaßt werden. Wie man aus der obigen Tabelle erkennt, ist jedoch der günstige Zeitraum der Ätzung um so kürzer, je stärker die Ätzlösung, so daß man mit konzentrierteren Lösungen sehr vorsichtig sein muß, um Überätzung zu vermeiden.

### III. Die Änderung der Ätzwirkung.

Es ist bekannt, daß alkalische Lösungen von Ferricyanid nicht stabil sind, und daß sie insbesondere aktinischen Einflüssen ausgesetzt sind. Wenn man das Reagens in einer Flasche aufbewahrt, so scheidet sich nach gewisser Zeit Ferrihydroxyd als Zersetzungsprodukt an den Wandungen der Flasche ab. Um festzustellen, in welcher Weise die Ätzwirkung durch diese Veränderung beeinflusst wird, wurde geprüft, wie sich die Zeitdauer der günstigen Ätzung mit dem Alter der Lösungen verschiedener Konzentrationen ändert. Die Flaschen mit diesen Lösungen waren alle farblos und standen auf einem Bort, das sich in beträchtlicher Entfernung von einem Fenster befand. Die Tabelle 4 läßt die Ergebnisse erkennen. Bei den Lösungen Nr. 4 und Nr. 5 prüfte man die Wirkung des Aufbewahrens durch Vergleich zweier Lösungen, von denen die eine nahe beim Fenster stand und an schönen Tagen direktes Sonnenlicht erhielt, während die andere sich in einer braunen Flasche auf dem Bort fern vom Fenster befand. Die Tabelle 5 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 4.

Alter der Lösung	Brauchbarer Zeitraum der Ätzung (Sekunden)					
	Nr. 1 (5:5)	Nr. 3 (10:3)	Nr. 4 (10:5)	Nr. 5 (10:10)	Nr. 6 (10:15)	Nr. 7 (10:20)
2 Tage	20—40	40—160	20—40	15—25	5—15	5—10
14 „	—	—	15—30	10—20	—	—
2 Monate	—	40—140	15—30	10—20	—	—
4 „	—	—	15—30	5—15	—	—
6 „	—	60—140	10—25	5—15	5—10	3—8
12 „	15—40	—	15—30	10—20	15—25	—
15 „	30—50	—	25—40	10—20	15—25	10—30

Alter der Lösung	Brauchbarer Zeitraum der Ätzung (Sekunden)					
	Nr. 8 (15:5)	Nr. 9 (15:10)	Nr. 10 (20:10)	Nr. 11 (10:5)	Nr. 12 (10:10)	Nr. 13 (10:20)
2 Tage	10—20	5—10	5—10	20—40	15—30	10—20
14 „	—	—	—	—	—	—
2 Monate	—	—	—	—	—	—
4 „	—	—	—	—	—	—
6 „	10—20	5—10	3—5	15—30	10—30	10—20
12 „	15—30	—	—	—	—	—
15 „	15—30	10—20	10—20	30—50	25—30	40—70

Tabelle 5.

Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Gramme Ferrieyanid und Alkali in 100 ccm Lösung.

Alter der Lösung (in Tagen)	Brauchbarer Zeitraum der Ätzung (Sekunden)				
	Nr. 4 (10:5)		Nr. 5 (10:10)		
	Bort	Fenster	Bort	Fenster	Braune Flasche
0	20—40	20—40	15—25	15—25	15—25
2	20—40	20—40	15—25	10—20	15—25
4	20—40	20—40	15—25	10—20	15—25
7	20—40	15—30	15—25	10—20	15—25
10	20—40	15—30	10—25	20—40	10—25
15	15—30	10—20	10—20	25—40	10—20
23	—	—	10—20	55—130	10—20
30	15—30	10—15	10—20	>600	10—20
60	15—30	—	10—20	—	10—20
180	10—25	>600	5—15	—	5—20

Aus diesen Tabellen ergibt sich klar, daß bei allen untersuchten Konzentrationen die Ätzwirkung nach Verlauf einer gewissen Zeit zunahm, verglichen mit ihrer Wirkung bei Beginn, so daß eine günstigere Färbung nach längerer als nach kürzerer Zeit erzielt wurde. Ließ man die Lösung zu lange stehen, so nahm die Ätzwirkung ab. Die erforderliche Zeit, um eine Lösung mit maximaler Ätzwirkung zu erhalten, ist je nach der Konzentration und der Art der Auf-



bewahrung verschieden. Die in der Nähe des Fensters aufbewahrte Lösung erreicht die maximale Ätzwirkung sehr schnell. Die in braunen Flaschen aufbewahrten Lösungen erreichen und verlieren ihre maximale Ätzwirkung langsamer, wenngleich während der ersten zwei oder drei Monate die Ätzwirkung sich nur wenig unterscheidet, einerlei ob die Aufbewahrungsflasche aus gefärbtem oder farblosem Glase besteht. Wenn man die Lösung in einer Flasche aus farblosem Glase aufbewahrt, aber direktes Sonnenlicht vermeidet, so erfolgt Zu- und Abnahme nur langsam und man kann die Lösung viel längere Zeit gebrauchen. In diesem Falle wächst die Ätzwirkung allmählich von 4—6 Monaten und nimmt später ab. Die Färbung, die man selbst nach einem Jahr erhält, ist nicht viel anders als die anfängliche Färbung, wenngleich sich später eine beträchtliche Menge von abgeschiedenem Ferrihydroxyd am Boden und an den Wänden der Flasche befindet. Man kann demnach mit Recht sagen, daß die Haltbarkeit ziemlich groß ist.

#### **IV. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Reagenses.**

Wie bereits erwähnt, steigt das Ätzvermögen dieser Lösung bis zu einem gewissen Grade mit zunehmender Zeit und dann nimmt sie allmählich ab. Um festzustellen, welche Beziehung zwischen dieser Erscheinung und der Zersetzungsgeschwindigkeit besteht, wurden die Mengen des Ferricyanides und des Alkalis (NaOH oder KOH) von Zeit zu Zeit bestimmt. Die Reagenzien zur Ausführung dieser Untersuchungen wurden gleichzeitig mit denen für die Ätzproben hergestellt und die Analysen wurden parallel jenen Prüfungen ausgeführt. Man bereitete je 1 Liter der Lösung Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 8, von denen man die Hälfte ( $500\text{ cm}^3$ ) in einer farblosen Flasche aufhob und zu den erwähnten Ätzproben verwendete, während die andere Hälfte gleichfalls in Flaschen von  $500\text{ cm}^3$  aufgehoben und für die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit benutzt wurde. Die Oberfläche der Flüssigkeit war dauernd in Berührung mit Luft. Jedoch waren die Flaschen luftdicht mit Gummistopfen verschlossen. Diese Flaschen standen alle auf einem Bort, zu dem kein direktes Sonnenlicht kam. Es wurde weiterhin noch 1 Liter von Lösung 4 hergestellt, von dem man die Hälfte in einer farblosen Flasche in der Nähe eines Fensters aufstellte, so daß sie an schönen Tagen unmittelbar im Sonnenlicht stand. Die andere Hälfte bewahrte man in einer Flasche von  $500\text{ cm}^3$  auf dem erwähnten Bort auf. Nach Verlauf einiger Zeit zersetzten sich diese Lösungen allmählich unter

Bildung eines Niederschlages von Ferrihydroxyd, der zum Teil zu Boden sank, zum Teil aber sich an der Innenwand der Flasche ansetzte. Dies verhinderte den Durchgang von Licht in gewissem Umfang, so daß die Flasche einigermaßen wie die braune Flasche wirkte. Der Grad, in welchem das Licht durch das an den Wänden haftende Ferrihydroxyd abgehalten wurde, konnte nicht bei allen Flaschen der gleiche sein, da ein Teil des Niederschlages abfiel und in verschiedener Weise zu Boden sank. Es wurde kein Versuch gemacht, die Bedingungen für den Durchgang des Lichtes durch Schütteln des anhaftenden Ferrihydroxydes gleichmäßig zu machen. Natürlich war die Abhaltung des Lichtes nicht so vollständig wie bei den braunen Flaschen.

Um die Zersetzungsgeschwindigkeit zu messen, wurden die Flaschen sorgfältig geschüttelt und blieben dann eine Zeitlang stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hatte. 20 cm<sup>3</sup> der Lösung wurden in einen konischen Becher gebracht, auf 60 cm<sup>3</sup> verdünnt und zuerst darin das Alkali bestimmt. Zu diesem Zweck benutzte man eine etwa 1-normale Schwefelsäure, deren Titer mit reinem Natriumcarbonat eingestellt war. Die Lösung wurde mit dieser Säure und Phenolphthalein als Indicator titriert, bis die rötliche Farbe plötzlich verschwand. Um dann das Ferricyanid in derselben Lösung zu bestimmen, wurde sie mit zwei Tropfen Schwefelsäure schwach sauer gemacht und mit Kaliumjodid und festem Zinksulfat nach dem Verfahren von MÜLLER und DIEFENTHÄLER<sup>1)</sup> versetzt, so daß sich Jod ausschied. Dies titrierte man mit Natriumthiosulfat, dessen Titer gegen reines Elektrolytkupfer eingestellt war. Die Bestimmungen von Alkali und Ferricyanid wurden von Zeit zu Zeit ausgeführt,

Tabelle 6.

Lösung Nr. 1.  $K_3Fe(CN)_6$  5%, KOH 5%.

Tage nach Herstellung der Lösung	$K_3Fe(CN)_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	0,00	0,00
3	4,09	—
6	4,86	0,65
14	4,16	1,31
20	6,59	2,35
45	5,88	3,00
86	8,18	4,04
170	12,02	4,69
334	15,28	8,21

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 67 (1910), 418.



um die Konzentrationsänderungen festzustellen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6—14 und den Figg. 1—9 wiedergegeben. In diesen Tabellen und Kurven sind die Anfangsgehalte gleich 100% gesetzt, und die prozentige Abnahme, die auf dieser Grundlage berechnet wurde, ist mitgeteilt.

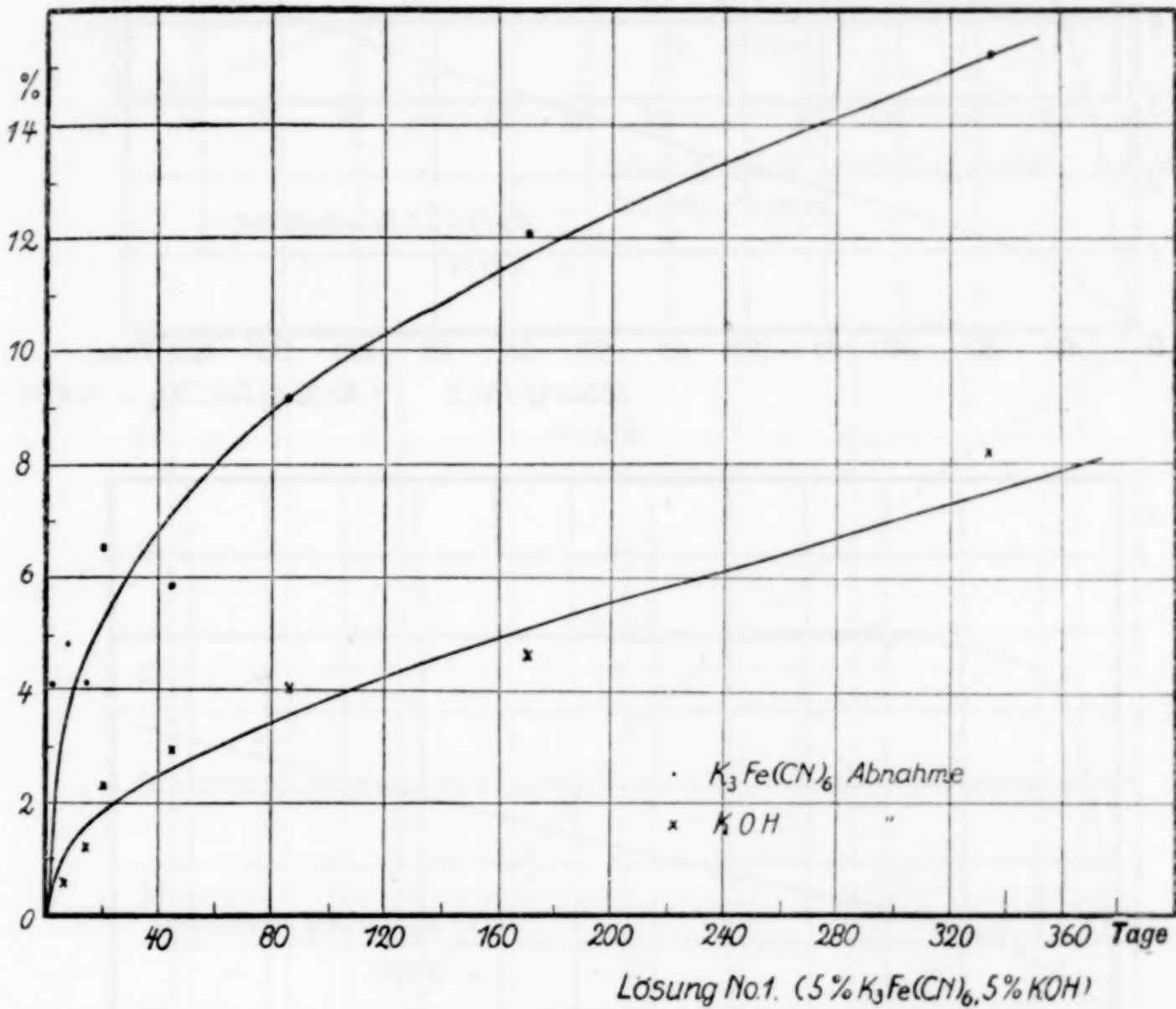


Fig. 1.

Tabelle 7.

Lösung Nr. 3.  $K_3Fe(CN)_6$  10%, KOH 3%.

Tage nach Herstellung der Lösung	$K_3Fe(CN)_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	—	—
7	0,71	3,19
18	1,08	6,00
32	1,41	6,00
76	2,75	4,85
111	4,44	5,61

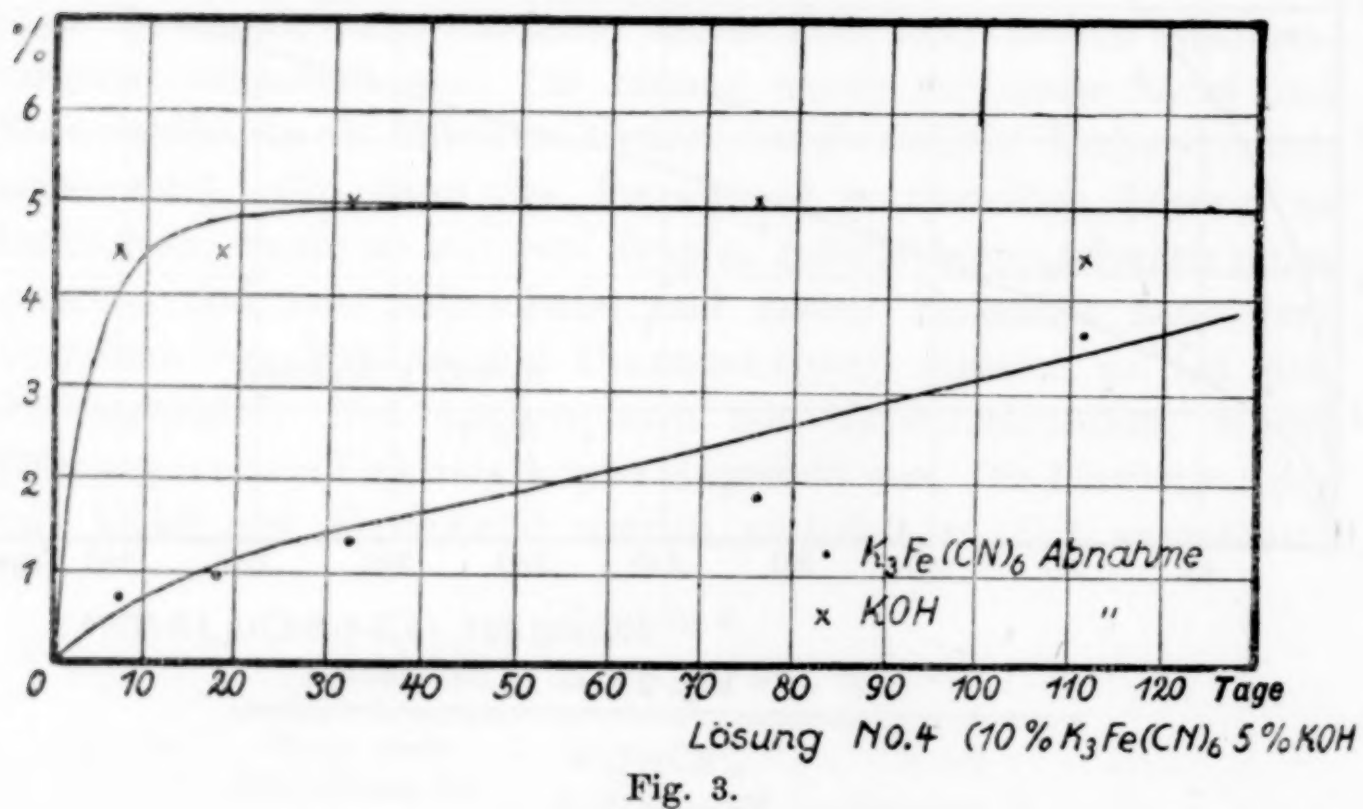
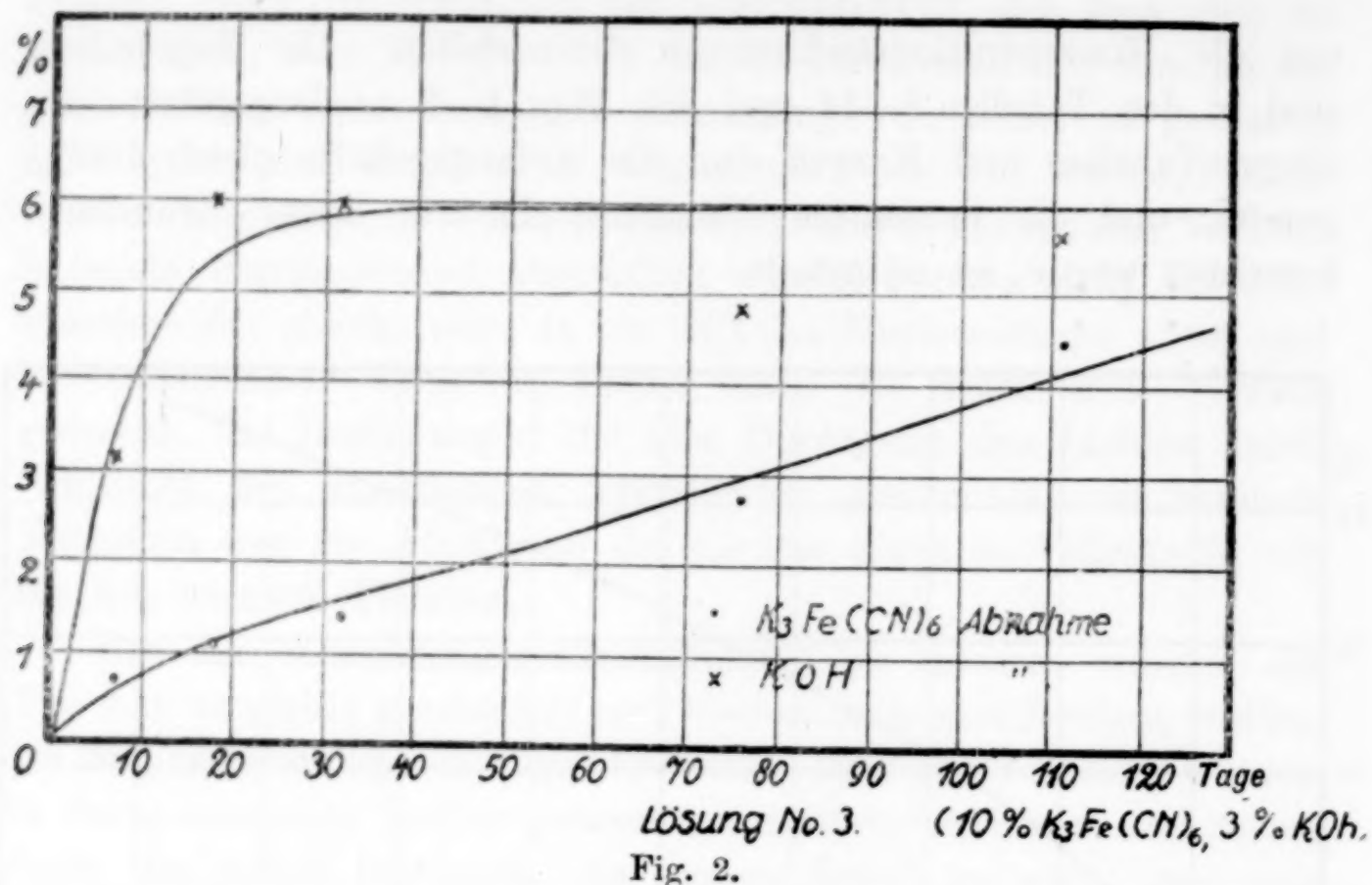
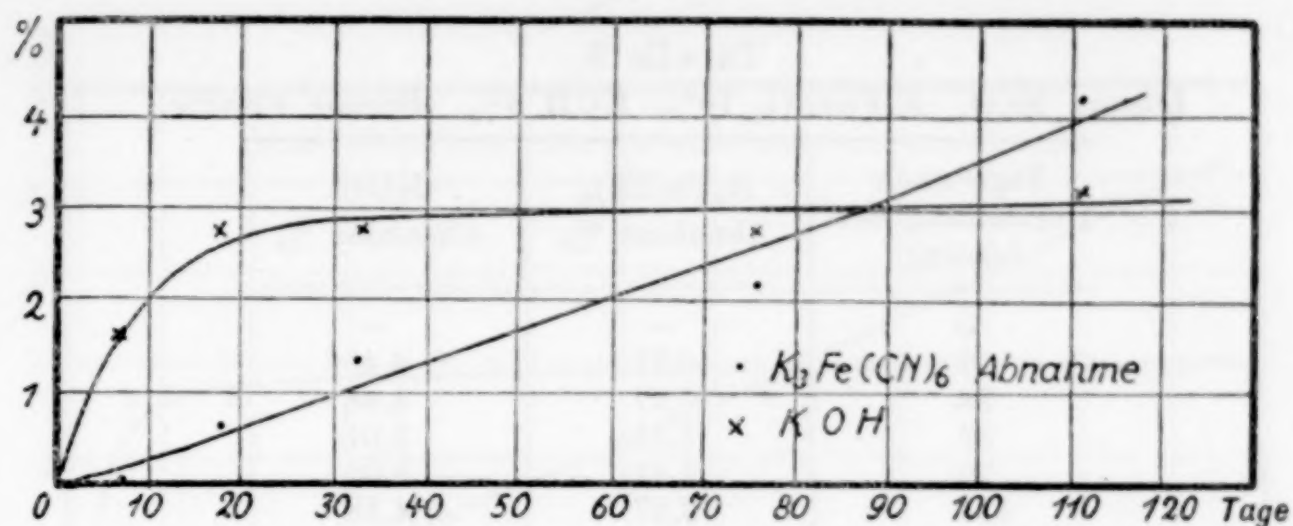


Tabelle 8.

Lösung Nr. 4.  $K_3Fe(CN)_6$  10%, KOH 5%.

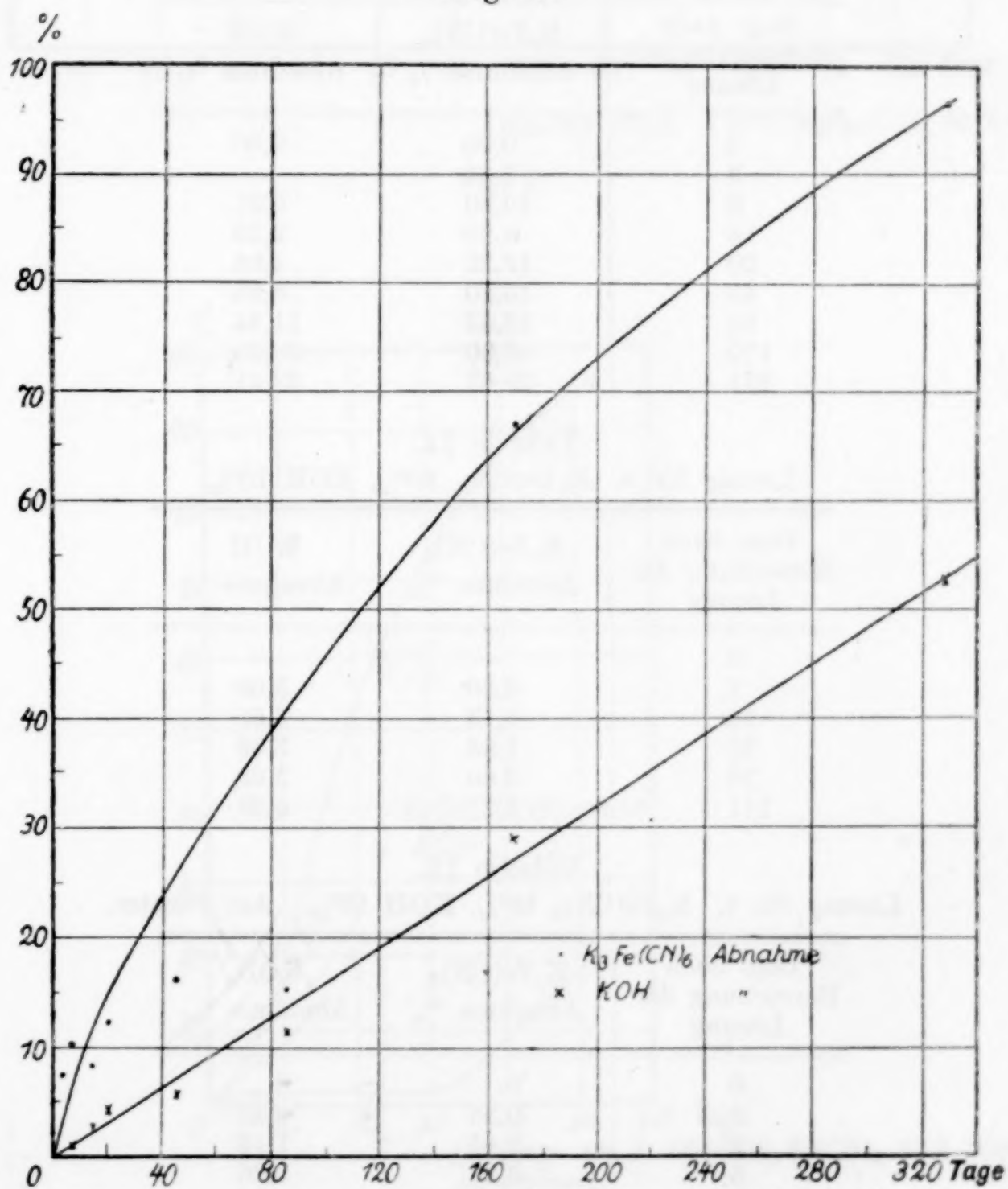
Tage nach Herstellung der Lösung	$K_3Fe(CN)_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	—	—
7	—	1,64
18	0,63	2,78
32	1,31	2,78
76	2,12	2,78
111	4,11	3,21





Lösung No.4 (10%  $K_3Fe(CN)_6$  5% KOH)  
Braune Flasche

Fig. 4.



Lösung No.4. (10%  $K_3Fe(CN)_6$  5% KOH)  
Am Fenster

Fig. 5.

Tabelle 9.

Lösung Nr. 4.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, KOH 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Braune Flasche.

Tage nach Herstellung der Lösung	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	—	—
7	0,71	4,40
18	0,97	4,48
32	1,31	5,01
76	1,81	5,01
111	3,67	4,48

Tabelle 10.

Lösung Nr. 4.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, KOH 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Am Fenster.

Tage nach Herstellung der Lösung	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	0,00	0,00
3	7,44	—
6	10,20	0,91
14	8,20	2,35
20	12,22	4,04
45	15,10	6,65
86	15,43	11,34
170	66,90	28,68
334	96,63	52,41

Tabelle 11.

Lösung Nr. 5.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, KOH 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

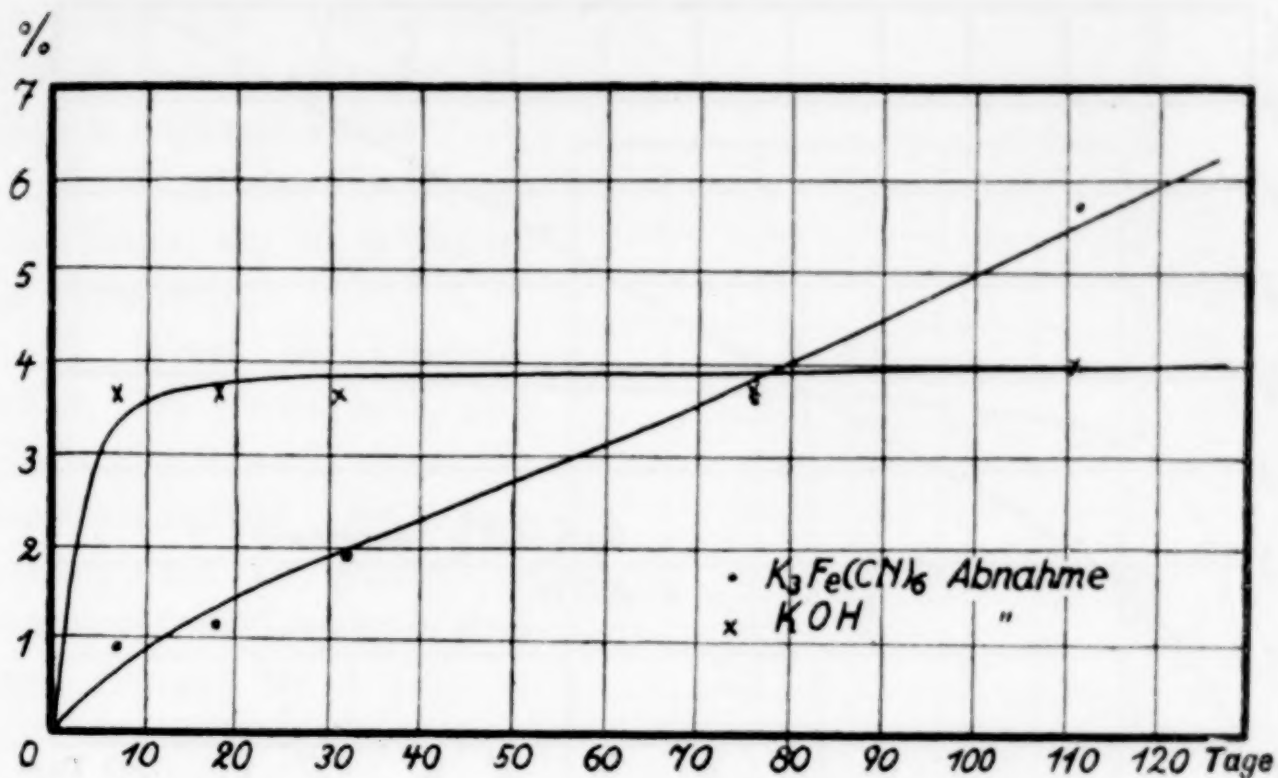
Tage nach Herstellung der Lösung	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	—	—
7	0,96	3,69
18	1,13	3,69
32	1,93	3,69
76	3,60	3,69
111	5,71	4,01

Tabelle 12.

Lösung Nr. 5.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, KOH 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Am Fenster.

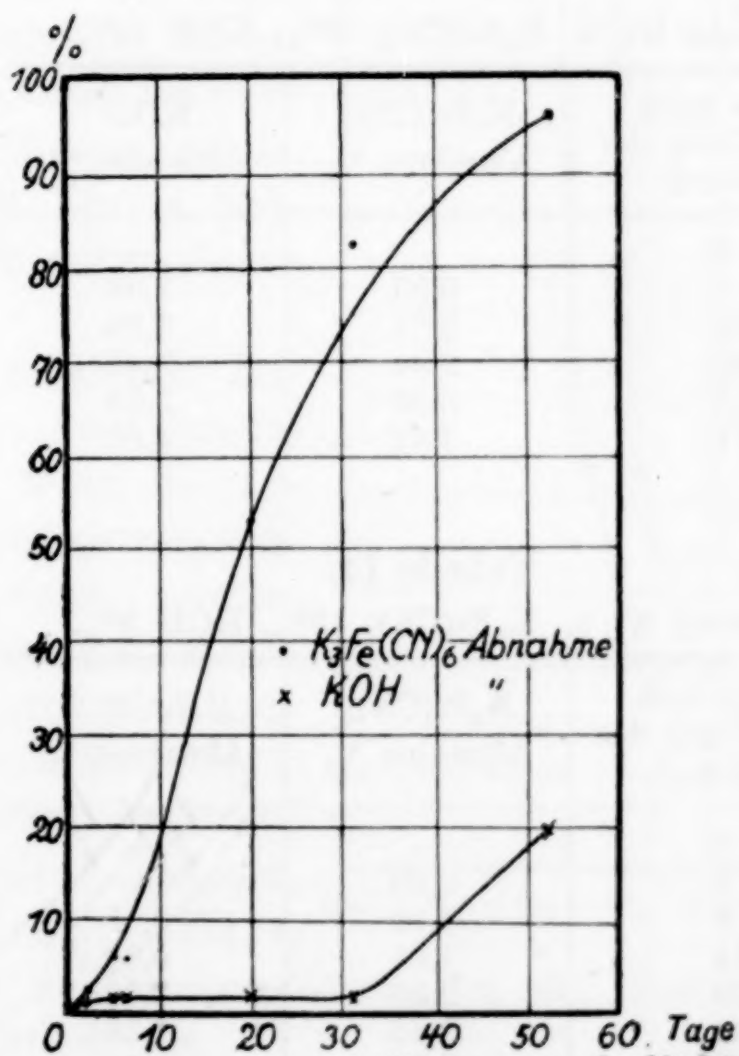
Tage nach Herstellung der Lösung	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	0	0
1	0,38	0,45
2	2,45	1,19
5	5,24	1,26
20	52,15	1,23
31	82,71	1,35
52	96,27	19,79





Lösung. No. 5. (10%  $K_3Fe(CN)_6$ , 10% KOH)

Fig. 6.



Lösung No. 5. (10%  $K_3Fe(CN)_6$ , 10% KOH)  
Am Fenster

Fig. 7.

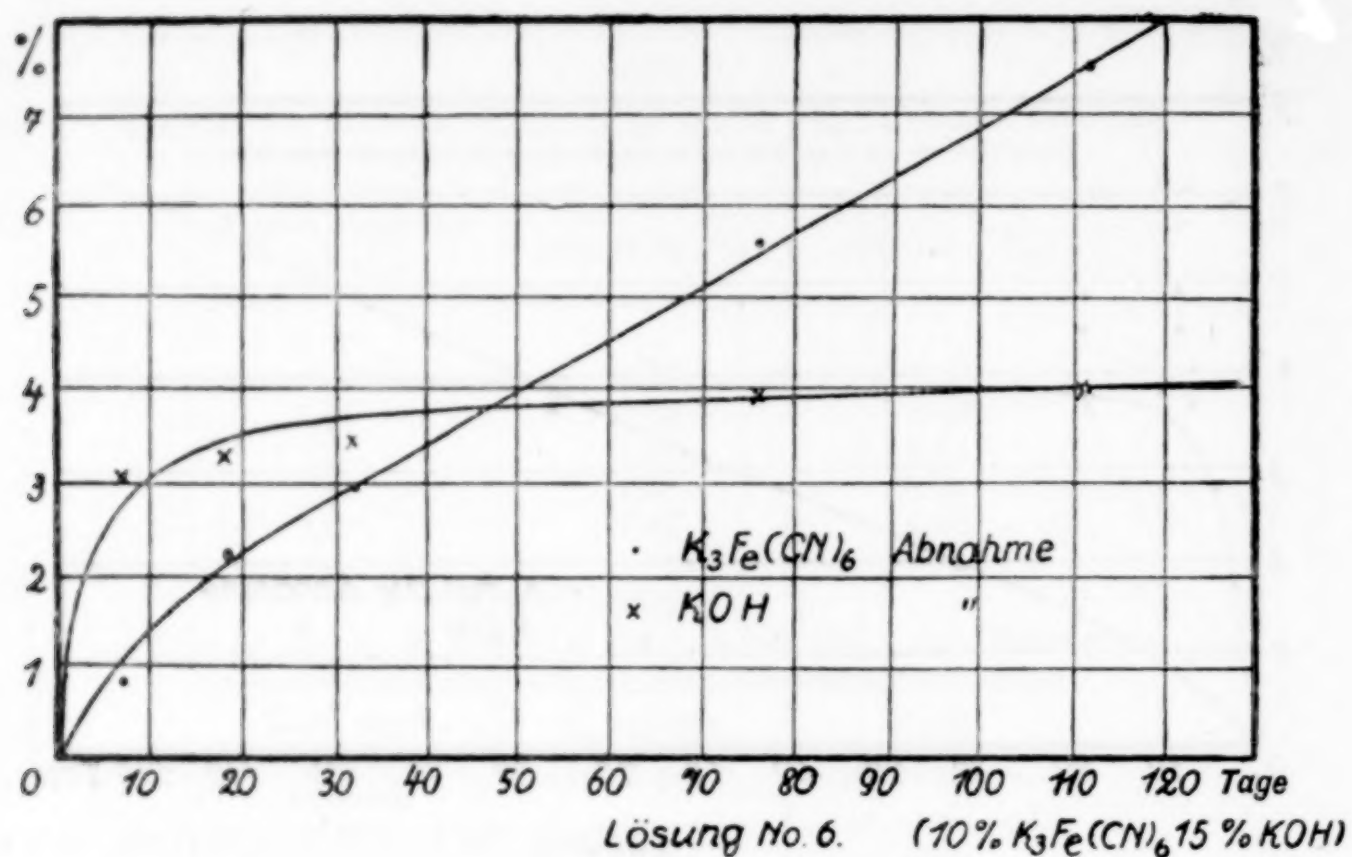


Fig. 8.

Tabelle 13.

Lösung Nr. 6.  $K_3Fe(CN)_6$  10%, KOH 15%.

Tage nach Herstellung der Lösung	$K_3Fe(CN)_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	—	—
7	0,85	3,08
18	2,24	3,30
32	2,94	3,49
76	5,53	3,92
111	7,47	4,01

Tabelle 14.

Lösung Nr. 8.  $K_3Fe(CN)_6$  15%, KOH 5%.

Tage nach Herstellung der Lösung	$K_3Fe(CN)_6$ Abnahme %	KOH Abnahme %
0	—	—
3	0,46	—
6	1,12	0,41
14	1,01	0,66
20	2,35	0,00
45	2,46	2,38
86	3,30	2,77
170	3,76	3,04
334	2,66	3,57



Aus den mitgeteilten Werten lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

1. Je größer die Menge des Alkalis, um so größer ist die Zersetzung.

2. Wenn die Prozentzahlen von Ferricyanid und Alkali gleich sind, so ist die Geschwindigkeit der Zersetzung um so größer, je verdünnter die Lösungen sind (vgl. Lösung Nr. 1 [Fig. 1] und Lösung Nr. 5 [Fig. 6]).

3. Bei Lösungen, die in braunen Flaschen aufbewahrt werden, wird eine geringere Zersetzung erhalten, aber zwischen 100 und 150 Tagen von der Herstellung an gerechnet, beobachtet man keinen großen Unterschied im Vergleich mit den in farblosen Flaschen aufgehobenen Lösungen.

4. Sehr erhebliche Zersetzung des Ferricyanides erhält man, wenn die Lösungen unmittelbar vom Sonnenlicht getroffen werden. Dies gilt besonders für Lösungen mit großem Alkali-gehalt. So zeigte Nr. 5 (Fig. 7) eine fast völlige Zersetzung des Ferricyanides in 50 Tagen, während bei Nr. 4 (Fig. 4)

für die fast vollständige Zersetzung des Ferricyanides ungefähr 1 Jahr erforderlich war.

5. Bei den Lösungen, die unter Ausschluß von direktem Sonnenlicht aufbewahrt wurden, war die Abnahme des Alkalis im allgemeinen

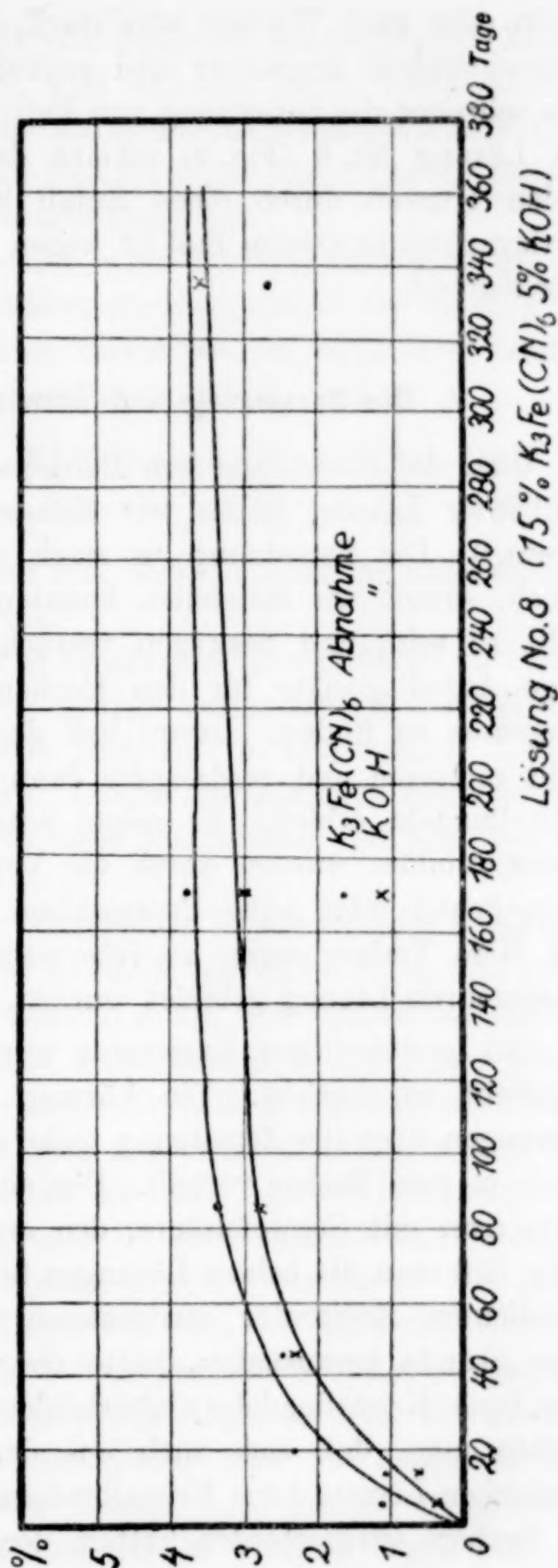


Fig. 9.

in ein oder zwei Wochen sehr stark, dann wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit langsamer und schließlich asymptotisch. Andererseits schreitet die Zersetzung von Ferricyanid angenähert linear fort. Bei Lösung Nr. 8 (Fig. 9) scheint das nahe Zusammenfallen der beiden Kurven durch einen Zufall bedingt. Die Zersetzung des Ferricyanides in diesem Fall ist wegen der geringen Alkalimenge nur unbedeutend.

#### V. Die Zersetzung und Ätzwirkung des Reagenses.

Über die Zersetzung von Ferricyanid in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung haben wir eine sorgfältige Untersuchung von IMORI.<sup>1)</sup> Die Zersetzung in stark alkalischen Lösungen scheint jedoch, soweit wir feststellen konnten, noch nicht genauer untersucht zu sein, und deswegen versuchten wir auf experimentellem Wege Anhaltspunkte für den Mechanismus der Zersetzung dieses Reagenses zu finden. IMORI ließ das Ferricyanid teilweise durch Licht zersetzen und verdampfte dann die Lösung, wobei er schöne Kristallnadeln erhielt. Er zeigte entscheidend, daß diese Nadeln immer gebildet wurden durch die Verunreinigung der Lösung mit Aquo-Prussi- oder Aquo-Prussosalzen, und er kam zu dem Schluß, daß diese Verbindungen als intermediäre Zersetzungsprodukte der untersuchten Lösung gebildet wurden.

Ein gewöhnlicher Exsiccator wurde schwarz lackiert, um ihn lichtdicht zu machen. Die Lösung, die während der erwähnten Messungen über die Zersetzung mehr als 100 Tage gestanden hatte, wurde in zwei Becher verteilt. Den einen Teil der Lösung neutralisierte man mit Schwefelsäure, den anderen ließ man unverändert. Dann ließ man die beiden Lösungen über Phosphorpentoxyd in dem lichtdichten Exsiccator austrocknen. Als man die Becher nach einer Stunde herausnahm, hatte die neutralisierte Lösung bereits sehr feine Kristallnadeln abgeschieden. Am folgenden Tage beobachtete man, daß sich auch aus der nicht neutralisierten stark alkalischen Lösung feine Kristallnadeln auf dem Teil der Innenwand des Bechers ausgeschieden hatten, der dicht an der Oberfläche der Lösung lag. Ließ man die Lösungen länger stehen, so schieden sich in beiden weitere ähnliche Kristalle ab. Im Dunkeln wurde die Lösung viel stärker bräunlich in dem Maße, wie sie sich konzentrierte.

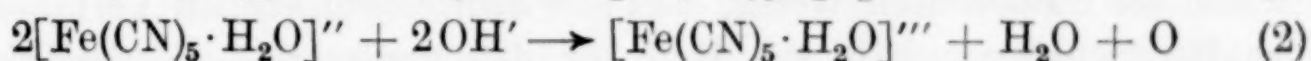
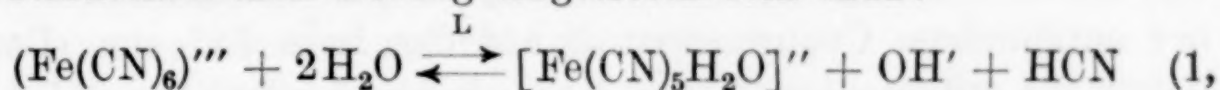
---

<sup>1)</sup> *Journ. Tokyo Chem. Soc.* **36** (1915), 161.



Die Tatsachen, daß Zusatz von Brom zur neutralisierten Lösung eine Dunkelfärbung hervorrief, und daß die Farbe der alkalischen Lösung goldgelb war, sowie das Auftreten der Reaktion mit Kupfersalz stimmen sehr gut mit den Eigenschaften der Aquo-Prussosalze überein, wie sie HOFMANN<sup>1)</sup> beschrieben hat.

Demnach kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß die von IMORI beschriebene Reaktion, nämlich zuerst die Bildung von Aquo-Prussisalz und dann seine Reduktion zu Aquo-Prussosalz in dieser starkalkalischen Lösung eingetreten sein muß:

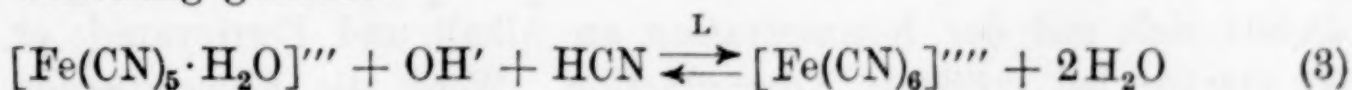


Der Buchstabe *L* deutet darauf hin, daß die Reaktion hauptsächlich durch Licht hervorgerufen wird.

Aquo-Prussisalze werden in alkalischer Lösung leicht zu Prussosalzen reduziert, und da diese beiden Verbindungen instabil sind, so können sie wiederum leicht zerfallen in Ferricyanid, Kaliumhydroxyd, Cyanwasserstoff usw. Das in den Flaschen abgeschiedene Ferrihydroxyd muß sich durch diese sekundären und tertiären Zerzetzungen gebildet haben.

Ließ man die alkalischen Lösungen in einem dunkeln Exsikkator verdampfen, so bildete sich ein Gemisch von vielen roten und gelben Kristallen. Die roten waren nicht so dünn, daß man sie nadelförmig nennen konnte; etwa die Hälfte kristallisierte in Form von Säulen. Die qualitative Prüfung dieser roten Kristalle zeigte, daß sie Kaliumferricyanid waren; außerdem ging aus ihren Reaktionen mit Salzsäure usw. deutlich hervor, daß sie mit Aquo-Prussosalzen verunreinigt waren. Die Lösung enthielt auch zahllose Gasblasen, die sich nach dem Geruch als Cyanwasserstoff erwiesen. Die gelben Kristalle bildeten Tafeln, und erwiesen sich als Kaliumferrocyanid. Wenn die Ätzlösung mehr als 1 Jahr gestanden hatte, so war eine geringe Menge kleiner roter Kristalle abgeschieden, die man als Kaliumferricyanid erkannte, wenngleich man sie chemisch nicht prüfen konnte. Eine größere Menge von gelben tafelförmigen Kristallen von Ferrocyanid schied sich in wenigen Tagen aus.

Diese Verbindung hat sich wahrscheinlich nach der folgenden Gleichung gebildet:



<sup>1)</sup> *Liebigs Ann.* 310 (1900), 1.

In der Tat färbt sich die alkalische Lösung beim Ansäuern mit Chlorwasserstoff schön grün, wodurch die Gegenwart von Aquo-Prussosalz angezeigt wird. Es besteht kein Zweifel, daß die Reaktion (2) durch diese dritte darauffolgende Reaktion beschleunigt wird. Man kann demnach schließen, daß das Ferricyanid allmählich in Ferrocyanid übergeht und zwar durch die bereits erwähnten Reaktionen, so daß seine Konzentration sich vermindert.

Die Aquo-Prussisalze haben gegen Kaliumjodid genau dieselbe Oxydationswirkung wie Kaliumferricyanid, und überdies wirkt auch der entstandene Cyanwasserstoff auf das freie Jod ein. Demnach liefern die mitgeteilten Werte, die nach dem beschriebenen Verfahren erhalten wurden, nicht ein Maß für das unzersetzte Ferricyanid, das wir ursprünglich ermitteln wollten. Im ganzen aber kann man ungefähr behaupten, daß die erhaltenen Kurven wenigstens den allgemeinen Verlauf der Zersetzung erkennen lassen. Vergleicht man die zeitliche Änderung in der Ätzwirkung mit der Zersetzung von Alkali und Ferricyanid im Reagens, so ergibt sich klar, daß für jede Konzentration die Ätzwirkung stärker wird nach Verlauf einer gewissen Zeit von der Herstellung an, und daß sie dann abnimmt. Andererseits verändern sich die Konzentrationen des Alkalis und des Ferricyanides nur allmählich mit der Zeit. Unter der Annahme, daß dies bedingt wird durch die Bildung einer intermediären Verbindung mit stärkerem Ätzvermögen, welches eine Zeitlang zunimmt, wurden Prüfungen ausgeführt mit frisch hergestellten Lösungen von Aquo-Prussi- und Aquo-Prussosalzen, doch waren die Ergebnisse in beiden Fällen negativ. Die Ursache muß wohl in einem anderen instabilen Produkt peroxydischer Natur gesucht werden, dessen Bildung schon von BAUDISCH<sup>1)</sup> angenommen wurde.

## VI. Zusammenfassung.

Die Ätzwirkung alkalischer Lösungen von Kaliumferricyanid in verschiedenen Konzentrationen auf die Carbide von Schnelldrehstahl wurde verglichen, und die Beziehung zwischen Konzentration des Reagenses und Ätzwirkung, die Änderung der Ätzwirkung mit der Zeit und der Mechanismus der Zersetzung des Reagenses untersucht. Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

1. Der Grad der Ätzwirkung auf Carbide von Schnelldrehstahl ändert sich mit der Konzentration an Alkali und Ferricyanid; er ist stärker bei größerer Konzentration. Wenn die Konzentration

<sup>1)</sup> Ber. 54 (1921), 2698.



der beiden gelösten Stoffe über 5% beträgt, so erreicht man eine gute Ätzung leicht in weniger als 20 Min. bei Zimmertemperatur.

2. Das Reagens erleidet mit der Zeit eine allmähliche Zersetzung, die schneller ist bei größerer Konzentration des Alkalis.

3. Die Zersetzung des Alkalis verläuft zuerst schnell und wird allmählich asymptotisch, während die Zersetzung des Ferricyanides überall linear vor sich geht.

4. Das Reagens zersetzt sich schnell im direkten Sonnenlicht, aber sehr langsam im diffusen Tageslicht, besonders wenn es in einer braunen Flasche aufbewahrt wird.

5. Die zeitliche Änderung der Ätzwirkung weicht von der des Alkalis und des Ferricyanides darin ab, daß sie für alle Konzentrationen größer ist nach Verlauf einer gewissen Zeit als gleich nach der Herstellung, dann aber allmählich abzunehmen beginnt.

6. Wenn man die Lösung an einem Orte aufbewahrt, wo sie nicht dem unmittelbaren Sonnenlicht ausgesetzt ist, so nimmt die Ätzwirkung in den ersten 4—6 Monaten zu und wird dann allmählich kleiner; aber selbst nach einem Jahr ist die Ätzwirkung des Reagenses nicht viel anders, als gleich nach seiner Herstellung.

7. Es wurde festgestellt, daß bei der Zersetzung das Ferricyanid zuerst in Aquo-Prussisalz übergeht, das dann zu Aquo-Prussosalz reduziert wird, welches seinerseits sich in Ferrocyanid verwandelt.

8. Es bestehen Anzeichen für die Bildung einer intermediären Verbindung mit größerem Ätzvermögen als Ferricyanid, die sich im Laufe der Zersetzung bildet.

Zum Schluß möchten wir Herrn K. NAKANO für seine ausgezeichnete Hilfe bei den Ätzversuchen, und Herrn T. KATO für seine Unterstützung bei den Analysen unseren herzlichen Dank aussprechen.

*Sendai (Japan), Tohoku Imperial University. Research Institut for Iron, Steel and other Metals.*

Bei der Redaktion eingangen am 27. August 1926.

## Die Anordnung der Mikrokristalle in elektrolytisch niedergeschlagenem Silber.

Von HIDEKI HIRATA und HISAJI KOMATSUBARA.<sup>1)</sup>

Mit 2 Figuren im Text und 3 Tafeln.

### Übersicht.

Die Anordnung der Mikrokristalle von elektrolytisch niedergeschlagenem Silber wurde mit Röntgenstrahlen untersucht. Die Röntgendiagramme ließen sich deuten unter der Annahme, daß die Mikrokristalle Neigung zeigen, sich in faseriger Form abzuscheiden, und daß die diagonalen Achsen der kubischen Silberkristalle einander in der Achse der Fasern parallel liegen.

### Einleitung.

Seitdem die Gedanken von LAUE und BRAGG erfolgreich durch Versuche bestätigt sind, hat sich ein weites Forschungsgebiet eröffnet durch die Beugungserscheinungen von Röntgenstrahlen durch Kristalle. Als ein wichtiger Teil dieser Gedanken ist die Anordnung von Mikrokristallen in Konglomeraten der Gegenstand von eifrigen Untersuchungen geworden. Aus ihnen hat sich deutlich ergeben, daß die Anordnung von Mikrokristallen in Metallen stark von der Vorgeschichte der betreffenden Probe abhängt. Es scheint demnach von fundamentaler Wichtigkeit zu sein, Proben, die nach einem einfachen und übersichtlichen Verfahren, wie es die Elektrolyse ist, hergestellt sind, zu untersuchen; dies haben GLOCKER und KAUPP<sup>2)</sup>, sowie BOZORTH<sup>3)</sup> durchgeführt.

Durch die freundliche Anregung von Herrn Prof. MASUMI CHIKACHIGE wurden die Verfasser veranlaßt, die Versuche mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber zu wiederholen. Die Ergebnisse werden kurz auf den folgenden Seiten beschrieben.

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> *Z. Phys.* **24** (1924), 121.

<sup>3)</sup> *Phys. Rev.* **26** (1925), 390.



### Proben.

Die benutzten Proben waren elektrolytisch auf einer gewalzten Silberplatte abgeschiedenes Silber. Die Mikrostrukturen sind wiedergegeben auf Tafel 2; sie sind moosartig (Fig. 1 und 2) oder nadelig (Fig. 3), je nach den Bedingungen der Elektrolyse. Der Kürze wegen sollen die moosartigen Formen als Probe A und die nadeligen als Probe B bezeichnet werden. In den Figg. 4 und 5 der Tafel 2 ist das Kleingefüge dieser beiden Proben dargestellt. Die Bedingungen ihrer Herstellung sind folgende:

#### Probe A:

Elektrolyt: 5,5% Ag und 1% freie Salpetersäure.

Potential: 1,5 Volt.

Stromdichte: 0,02 Amp./cm<sup>2</sup>.

Anode: Eisenplatte, dünn mit Japanlack überzogen.

19 Gefäße von je 60 cm<sup>3</sup> Inhalt wurden in 2 Reihen aufgestellt. Der Elektrolyt, der in den Gefäßen 5,2 cm<sup>3</sup> tief stand, floß von dem einen in das andere mit einer Geschwindigkeit von 6,6 Liter in der Minute. Die Kristalle erschienen in allen Gefäßen gleichmäßig nach drei Tagen.

#### Probe B:

Elektrolyt (Restflüssigkeit vom ersten Versuch nach Zusatz von etwas Silbernitrat): 7,5% Ag und 0,75% freie Salpetersäure.

Potential: 1,5 Volt.

Stromdichte: 0,02 Amp./cm<sup>2</sup>.

Es wurde nur ein Gefäß ohne strömende Flüssigkeit benutzt.

### Die Versuche.

Kurze Darstellung des Versuchsverfahrens: Wir benutzten bei diesen Versuchen das gewöhnliche „Transmissionsverfahren“, das von KEENE<sup>1)</sup>, NISHIKAWA<sup>2)</sup> und anderen begründet ist.

Die von der Molybdänantikathode einer U-förmigen Coolidge-röhre ausgesandten Röntgenstrahlen wurden durch zwei parallele Bleiblenen abgeblendet. Jede dieser Blenden hat ein kreisförmiges Loch, so daß ein schmales Büschel von Röntgenstrahlen auf die zu prüfende Probe fällt. Die photographische Platte wurde senkrecht

<sup>1)</sup> *Phil. Mag.* **26** (1913), 712.

<sup>2)</sup> *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.* **7** (1913), 131.

zu dem einfallenden Strahl wenige Zentimeter hinter der Probe aufgestellt.

Zur Erregung des Rohres benutzten wir einen Transformator. Die maximale Spannung, gemessen durch die Länge einer Funkenstrecke zwischen Nadelspitzen, betrug etwa 50—70 kV., und der Strom, der durch das Rohr floß, betrug 4—5 Milliamp. Die Expositionsdauer wechselte von 27—32 Stunden, je nach den Bedingungen.

### Besprechung der Versuchsergebnisse.

**I. Probe A.** Einige sehr feine Teilchen dieser Probe, mit der wir zuerst arbeiteten, wurden auf ein Stück Papier geklebt, so daß die Fläche der Lamelle der Oberfläche des Papiers parallel war. Wenn die gemeinsame Fläche dieser Lamellen, die mit der Ebene des Papiers zusammenfiel, senkrecht zum einfallenden Strahl gestellt wurde, so erhielt man die in Fig. 1 von Tafel 3 dargestellten Interferenzfiguren auf einer photographischen Platte, die 3,2 cm hinter der Probe stand.

In dieser Figur besteht der wichtigste Teil der Schwärzung aus einer Zahl von konzentrischen Kreisringen, sowie dem mittleren Fleck, welcher durch den nicht abgelenkten Strahl entstanden ist.

Es ist augenscheinlich, daß die betrachtete Interferenzfigur im wesentlichen übereinstimmt mit der von DEBYE-SCHERRER, sowie von HULL nach der Pulvermethode erhaltenen. Es ist anzunehmen, daß die konzentrischen Ringe hervorgerufen werden, wenn die Anordnung der Mikrokristalle in der Probe im Hinblick auf die Richtung des einfallenden Strahles unregelmäßig ist.

Betrachten wir Fig. 1 von Tafel 3 genauer, so erkennen wir, daß sie aus einer großen Zahl von Banden besteht, die von dem mittleren Fleck radial ausstrahlen, und daß die konzentrischen Ringe der Figur nichts anderes sind, als eine Sammlung einer großen Zahl starker Flecke auf den radialen Banden. In dieser Beziehung scheint ein kleiner Unterschied gegenüber der Figur zu bestehen, die man nach der gewöhnlichen Pulvermethode erhält; die Ursache dafür wird später mitgeteilt werden.

Fig. 2 und Fig. 3 von Tafel 3 sind die Interferenzfiguren, die in ähnlicher Weise wie Fig. 1 aufgenommen sind mit einem größeren Stück der Probe A. Um diese beiden Figuren zu erhalten, wurde ein Stück der moosartigen Kristalle von mäßiger Größe (0,8—1,2 mm Durchmesser) und ein sehr großes Stück, das ziemlich blattartig war (etwa 4 mm breit) benutzt. Wie früher stand die photographische Platte 3,2 cm hinter der Probe in beiden Fällen.



Die wichtigen Teile von Fig. 2 und Fig. 3 der Tafel 3 bestehen aus verschiedenen Banden, die radial vom Mittelfleck aussstrahlen. In der ersten Figur sind sechs deutliche lineare Banden vorhanden, die von ihren Nachbarn um Winkel von etwa  $60^\circ$  auf beiden Seiten abstehen. Fig. 3 besteht aus 24 deutlichen weit ausstrahlenden Banden, die etwa Dreiecksform besitzen. Im ganzen stellen sie die symmetrischen Interferenzfiguren dar, und jede von ihnen besitzt eine Zahl von starken Flecken, die aufgezeichnet scheinen durch die charakteristische Strahlung von der Antikathode.

Wenn man Fig. 2 auf Fig. 3 (Tafel 3) legt, so erkennt man leicht, daß die sechs deutlichen Banden von Fig. 2 übereinstimmen mit den Mittellinien der stärksten dreieckförmigen Banden in Fig. 3, die in der Figur mit  $I'$  bezeichnet sind. Wenn man den Durchmesser der Blenden auf etwa 0,8 mm verminderte, erhielt man überdies auch dieselben Interferenzfiguren wie Fig. 2, selbst wenn ein Stück des großen blättrigen Kristalls benutzt wurde. Diese Tatsachen zeigen, daß eine Beziehung bestehen muß zwischen der Anordnung der Mikrokristalle in den beiden Proben, die die Unterschiede der zwei betrachteten Figuren hervorruft.

Es muß auch festgestellt werden, daß der Abstand vom mittleren Fleck bis zu einem der starken Flecke in den Figg. 2 und 3 (Tafel 3) dem Radius eines der konzentrischen Ringe in Fig. 1 (Tafel 3) gleich ist. Diese Gleichheit der Abstände legt den Gedanken an das Bestehen bestimmter Beziehungen zwischen diesen Figuren nahe.

Die nachstehende Fig. 1 stellt im Diagramm die Mittellinien der ausstrahlenden Banden von Fig. 3 (Tafel 3) dar, sowie auch die Lage der starken Flecke auf diesen Banden. In dieser Figur wird die Stärke jeder Bande dargestellt durch die Dicke der entsprechenden Linie. In erster Annäherung wurden die Linien, welche die Lage der Mittellinien der dreieckförmigen Banden darstellen, gerade gezeichnet, weil ihre Krümmung nur unbedeutend ist.

Wir wollen jetzt annehmen, daß eine Anordnung von Mikrokristallen besteht, welche eine Interferenzfigur hervorruft, die charakterisiert ist durch die Bedingung, daß alle ausstrahlenden Banden dieser Figur angenähert linear sind, und daß die Verteilung der ausstrahlenden Banden der Fig. 1 entspricht. Der Einfachheit wegen werden wir alle Figuren, die mit Fig. 1 übereinstimmen, als „Normalfigur“ bezeichnen.

In der Normalfigur kann man feststellen, daß die starken mit  $I'$  bezeichneten Flecke zusammenfallen mit den in Fig. 2, Tafel 3,

wiedergegebenen ausstrahlenden Banden. Überdies können dieselben Figuren, wie Nr. 1 und Nr. 3 (Tafel 3), erhalten werden durch Überlappung vieler dieser Standardfiguren. Um die Fig. 3 (Tafel 3) zu erhalten, müßten viele Standardfiguren derart aufeinander gelegt werden, daß die mittleren Flecke aller Figuren zusammenfallen, und daß alle entsprechenden ausstrahlenden Banden der Figuren ein wenig — um etwa  $5^{\circ}$  — verschoben sind. Dieselbe Figur, wie Nr. 1 von Tafel 3, kann realisiert werden, wenn die Standardfiguren un-

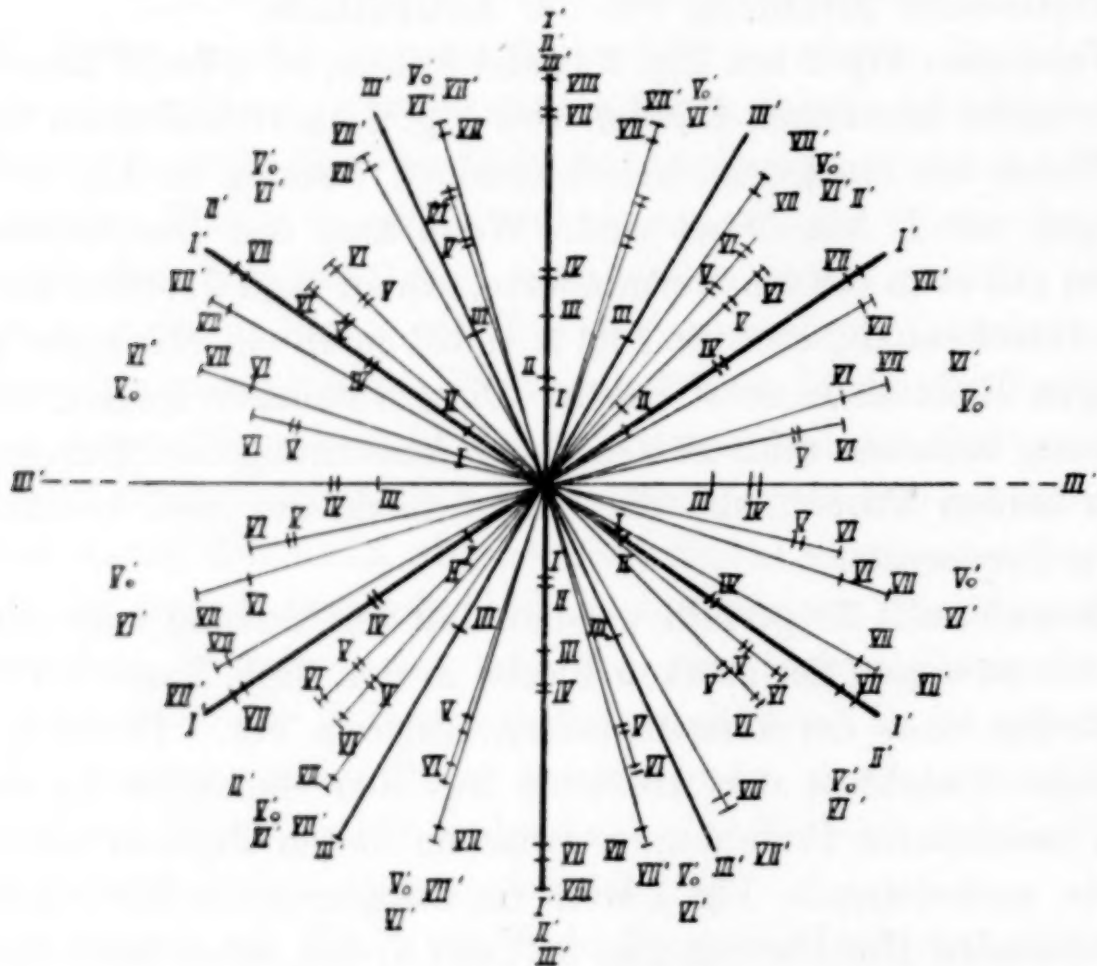


Fig. 1. Die Normalfigur.

regelmäßig überlappt werden, wobei man ihre mittleren Flecke zusammenfallen läßt. Nach diesen Überlegungen darf man wohl vermuten, daß die Anordnung der Mikrokristalle zur Erzeugung der Normalfigur, sowie der Figg. 1, 2 und 3 von Tafel 3 im wesentlichen dieselbe ist.

An dieser Stelle ist es zweckmäßig, auf die Bedingung hinzuweisen, unter denen eine solche Normalfigur auftritt. Wie bereits bekannt ist, zeigen sich die ausstrahlenden Banden nur dann, wenn die Probe faserig ist, d. h. wenn die Mikrokristalle der Probe in der Hauptsache so angeordnet sind, daß eine bestimmte Achse eines jeden Kristalls in derselben Richtung liegt, während in jeder anderen Beziehung die Orientierung willkürlich ist.



Als Ergebnis vieler Untersuchungen an derartigen faserigen Proben sind die folgenden Feststellungen gleichfalls bekannt:

a) Wenn die Achse der faserigen Anordnung senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles steht, so besteht die Figur aus einer Anzahl von nahezu geraden Banden, die durch den Durchstoßungspunkt gehen.

b) Wenn jedoch die Achse gegen die zum einfallenden Strahl normale Ebene geneigt ist, so wird die Figur geändert, die ausstrahlenden Banden sind nicht mehr nahezu gerade, sondern sind S-förmig.

c) In dem extremen Fall, wo die Achse der Fasern dem einfallenden Strahl parallel liegt, erhält man eine Figur, die aus einer Anzahl konzentrischer Ringe um den mittleren Fleck besteht.

Unter diesem Gesichtspunkt erkennt man leicht, daß die Orientierung (a) der faserigen Proben dem Falle entspricht, welcher die Normalfigur erzeugt.

Die starken Banden der Normalfigur fallen, wie bereits festgestellt wurde, mit denen von Fig. 2 (Tafel 3) zusammen. Demnach darf man wohl annehmen, daß diese Figur durch die Orientierung (a) erhalten worden ist.

Es dürfte daher berechtigt sein, die beiden folgenden Feststellungen zu machen:

1. Die Mikrokristalle in der Lamelle von mäßiger Größe sind hauptsächlich so angeordnet, daß sie eine gemeinsame bestimmte Achse haben, und jede reflektierende Ebene ist unter einem bestimmten Winkel zur Richtung dieser Achse geneigt, in allen anderen Beziehungen aber ist die Orientierung der reflektierenden Ebenen unregelmäßig.

2. Die Richtung der gemeinsamen Achse liegt senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles. Demnach sollte die gemeinsame Achse in der Fläche der Lamelle liegen. Wie bereits vorher angegeben, wurde die Photographie von Fig. 1 (Tafel 3) erhalten mit einer Probe, die aus einer großen Zahl feiner Lamellen bestand. Wenn wir annehmen, daß jede Lamelle in diesem Fall Mikrokristalle derselben faserigen Anordnung besitzt, wie die in einer Lamelle mäßiger Größe, dann läßt sich Fig. 1 (Tafel 3) unmittelbar erklären.

Bevor wir zu den Einzelheiten übergehen, wollen wir die Indices jeder Atomebene bestimmen, durch deren Reflexion die konzentrischen Ringe zur Ausbildung kommen.

Nach den Untersuchungen von VEGARD<sup>1)</sup>, KÄHLER<sup>2)</sup> und GERLACH<sup>3)</sup> ist bekannt, daß der Silberkristall einem flächenzentrierten kubischen Gitter entspricht, wobei die eine Kante des Elementarwürfels 4,06 Å-E. lang ist. Aus diesen Daten läßt sich der Abstand aller Atomebenen berechnen.

In Tabelle 1 sind die Indices der wichtigen Atomebenen, sowie die berechneten Werte der entsprechenden Abstände  $d$  angeführt.

Tabelle 1.

Indices der Ebenen	Berechnete Werte von $d$ in $10^{-8}$ cm
(111)	2,34
(100)	2,03
(110)	1,44
(210)	0,91
(211)	0,83

Die numerischen Werte von  $d$  können auch berechnet werden aus den Radien der konzentrischen Kreise in Fig. 1 (Tafel 3). Bezeichnen wir den Wert eines Abstandes mit  $d$ , die Wellenlänge der charakteristischen Strahlung, die einen Ring hervorruft, mit  $\lambda$ , den Abstand der photographischen Platte von der Probe mit  $L$ , und den Radius eines Ringes mit  $r$ , dann haben wir die folgenden bekannten Beziehungen:

$$2d \sin \Theta = n \lambda, \quad (1)$$

$$L \tan 2\Theta = r. \quad (2)$$

Es bedeutet hier  $n$  eine positive ganze Zahl, welche die Ordnung des Spektrums angibt, und  $\Theta = \pi/2 - \gamma$  ist der Glanzwinkel.

Der Einfachheit wegen wollen wir die konzentrischen Ringe mit I, II, III, IV, V, VI, VII und VIII in der Reihenfolge ihres zunehmenden Radius bezeichnen. Indem wir die Radien dieser Ringe ausmessen, erhalten wir die numerischen Werte von  $r$ , wie in der zweiten Spalte von Tabelle 2 angegeben ist. Wenn wir diese numerischen Werte von  $r$  und  $L = 3,2$  in die Gleichung (2) nacheinander einsetzen, so erhalten wir den Wert von  $\Theta$ , der jedem Ring entspricht. Die so berechneten Werte von  $\Theta$  sind in der dritten Spalte von Tabelle 2 angeführt. Mit diesen Werten von  $\Theta$  findet man die Werte von

<sup>1)</sup> *Phil. Mag.* 31 (1916), 83.

<sup>2)</sup> *Phys. Rev.* 8 (1921), 210.

<sup>3)</sup> *Z. Phys.* 9 (1922), 184.



Tabelle 2.

Nr. der Ringe	<i>r</i> in cm	$\Theta$	$d/n$ in $10^{-8}$ cm	<i>n</i>	<i>d</i> in $10^{-8}$ cm	Berechnete Werte		Indices der reflek- tierenden Ebenen
						$d$ in $10^{-8}$ cm	Indices d. Ebenen	
I	1,01	8° 46'	2,33 <sup>9</sup>	1	2,34	2,34	(111)	(111) <sub>I</sub>
II	1,17	10° 3'	2,03 <sup>3</sup>	1	2,03	2,03	(100)	(100) <sub>I</sub>
III	1,79	14° 37'	1,40 <sup>6</sup>	1	1,41	1,44	(110)	(110) <sub>I</sub>
IV	2,26	17° 37'	1,17 <sup>5</sup>	2	2,35	2,34	(111)	(111) <sub>II</sub>
V	2,77	20° 26'	1,01 <sup>6</sup>	2	2,03	2,03	(100)	(100) <sub>II</sub>
VI	3,29	22° 54'	0,91 <sup>2</sup>	1	0,91	0,91	(210)	(210) <sub>I</sub>
VII	4,03	25° 47'	0,81 <sup>6</sup>	1	0,82	0,83	(211)	(211) <sub>I</sub>
VIII	4,44	27° 7'	0,77 <sup>9</sup>	3	2,34	2,34	(111)	(111) <sub>III</sub>

$d/n$ , die in der vierten Spalte von Tabelle 2 angeführt sind, mit Hilfe der Gleichung (1), wenn man für  $\lambda$  den Wert der Wellenlänge der  $K_{\alpha}$ -Linie des Molybdäns einsetzt. Allerdings ist es möglich, daß auch die  $K_{\beta}$ -Linie des Molybdäns auftritt, da aber die Intensität dieser Linie im Verhältnis zu der der  $K_{\alpha}$ -Linie sehr gering ist, so haben wir nur von der  $K_{\alpha}$ -Linie Gebrauch gemacht. Für den Wert der Wellenlänge der  $K_{\alpha}$ -Linie haben wir den Mittelwert der  $K_{\alpha_1}$ - und der  $K_{\alpha_2}$ -Linien angenommen, welcher  $\lambda_{\alpha} = 709,73 \cdot 10^{-11}$  cm entspricht.

Jeder dieser numerischen Werte von  $d/n$  in der vierten Spalte von Tabelle 2 sollte einem Abstand oder dem Submultiplum eines Abstandes im Silberkristall entsprechen. Wenn wir demnach eine entsprechende positive ganze Zahl für  $n$  annehmen, so wird sich der numerische Wert von  $d$  aus jedem dieser Werte von  $d/n$  ergeben.

Wenn man nun  $n$  die in der fünften Spalte von Tabelle 2 verzeichneten ganzen Zahlen zuordnet, so erhält man für  $d$  die in Spalte 6 verzeichneten numerischen Werte. Wie zu erwarten war, stimmt jeder dieser numerischen Werte gut überein mit einem der berechneten Werte aus Tabelle 1, die hier in der siebenten Spalte von Tabelle 2 wiederholt sind. Die Indices der Atomebene, die den in der siebenten Spalte angegebenen Abständen entsprechen, und daher auch den Werten der sechsten Spalte von Tabelle 2, sind in der achten Spalte zusammengestellt. Demnach scheint es berechtigt, die Indices der Atomebenen und die Ordnung der Spektra, wie sie in Spalte 5 angeführt sind, jedem konzentrischen Ring zuzuschreiben. Die Symbole ( )<sub>I</sub>, ( )<sub>II</sub> und ( )<sub>III</sub> in der neunten Spalte bezeichnen die Ordnung des Spektrums.

Es sollen nun getrennt die Indices der Atomebenen bestimmt werden, auf die die ausstrahlenden Banden zurückzuführen sind.

Diese Bestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei S. TANAKA<sup>1)</sup> und T. FUJIWARA<sup>2)</sup>, welche die Lage der starken Flecke auf jeder ausstrahlenden Bande benutzten.

Tabelle 3.

Nr. d. Bande	Nr. der starken Flecke	Indices der Ebenen
III'	III, IV	$(1, 1, 0)_I$
V'	V, VI	$(3, 3, 1)_I$
VI'	VI, VII	$(2, 1, 0)_I$
VII'	VII	$(2, 1, 1)_I$
I'	I, IV, VII	$(1, 1, 1)_{I \text{ II}}$
II'	II, V, VI	$(1, 1, 0)_I$
V', VI'	V, VI	$(2, 1, 0)_I$
VII'	VII	$d (3, 3, 1)_I$
III'	III	$(2, 1, 1)_I$
V', VI'	V, VI	$(1, 1, 0)_I$
VII'	VII	$(2, 1, 0)_I$
I', II', III'	I, II, III, IV, VII, VIII	$d (3, 3, 1)_I$
		$(2, 1, 1)_I$
		$(1, 0, 0)_{I \text{ II}}$
		$(1, 1, 0)_{I \text{ II}} (1, 1, 1)_{I \text{ II III}}$

In Tabelle 3 enthält die erste Spalte die Zahlen der ausstrahlenden Banden, die in Fig. 3 (Tafel 3) oder in Fig. 1 bezeichnet sind. Die Zahlen der starken Flecke auf jeder ausstrahlenden Bande sind in der zweiten Spalte aufgeführt. Es ist zu bemerken, daß jeder starke Fleck mit derselben Zahl wie der entsprechende konzentrische Ring bezeichnet ist.

Die Ordnungen des Spektrums und die Indices der Atomebenen, die zu diesen Flecken gehören, sollten dieselben sein, wie die der entsprechenden konzentrischen Ringe. Diese sind bereits in Tabelle 2 mitgeteilt und wiederum zusammengestellt in der dritten Spalte von Tabelle 3. Es ist klar, daß die Atomebenen, die die starken Flecke auf einer ausstrahlenden Bande hervorrufen, auch diese selbst bedingen. Demnach können wir die so aus der Lage der starken Flecken bestimmten Indices der Atomebenen als diejenigen betrachten, die die betreffenden Banden hervorrufen.

Aus der Winkelverteilung der ausstrahlenden Banden kann die Achse der Mikrokristalle bestimmt werden, die in der Richtung der Faserachsen liegt. Zu diesem Zwecke wurde eine Berechnung aus-

<sup>1)</sup> *Mem. Coll. Science Kyoto* 8 (1925), 319.

<sup>2)</sup> *l. c.* 8 (1925), 339.



geführt, die der von A. Ono<sup>1)</sup> benutzten entspricht. Dieser verwendete die folgende Beziehung:

$$\cos \beta = \cos \gamma \cos \alpha + \sin \gamma \sin \alpha \cos \varphi. \quad (3)$$

Es bedeutet  $\alpha$  den Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Faserachse der Kristalle,  $\beta$  den Winkel zwischen der Normalen einer bestimmten reflektierenden Ebene und der Faserachse der Kristalle,  $\gamma$  den Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Normalen der reflektierenden Ebene, und  $\varphi$  das Azimut eines Punktes auf einer ausstrahlenden Bande, gemessen auf der photographischen Platte von der der Faserachse der Kristalle parallelen Richtung mit dem Durchstoßungspunkt als Pol.

Aus der obigen Beziehung (3) und der Gleichung (2) wird jede ausstrahlende Bande bestimmt sein für einen gewissen Wert von  $\alpha$  und  $\beta$ , indem man  $\gamma$  verschiedene Werte zuerteilt und dann die numerische Beziehung zwischen  $\varphi$  und  $r$  findet. Man sieht leicht, daß, wenn  $\alpha = \pi/2$  in der Nähe des mittleren Fleckes, die ausstrahlenden Banden nahezu gerade Linien werden, und daß der Wert von  $\varphi$  nahezu gleich  $\beta$  werden wird. Wenn so der Wert von  $\beta$  durch Messung des Winkels zwischen den Banden gefunden ist, so ergibt sich sogleich die Achse der Kristalle, die in der Richtung der Faserachse liegt. Nimmt man — ganz allgemein — ein Eckatom des kubischen Gitters als Ursprung eines rechtwinkligen Koordinatensystems und die Kanten des kubischen Gitters als Achsen der Koordinaten, so wird der Winkel  $\beta$ , welcher einer Atomebene mit den Indices  $h_1, h_2, h_3$  entspricht, durch die folgende Gleichung gegeben sein:

$$\cos \beta = \frac{h_1 l' + h_2 m' + h_3 n'}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \quad (4)$$

wo  $l', m', n'$  die Richtungscosinus der gewöhnlichen Achsen des Kristalles sind.

Wir wollen nun vorläufig annehmen, daß die Achse der faserförmigen Anordnung der Probe mit einer diagonalen Achse des kubischen Gitters übereinstimmt. Dann nehmen  $l', m'$  und  $n'$  die folgenden Werte an:

$$l' = 0 \quad m' = n' = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

und der Ausdruck (4) wird reduziert zu:

$$\cos \beta = \frac{h_2 + h_3}{\sqrt{2} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}. \quad (6)$$

<sup>1)</sup> *Mem. Coll. Engin. Kyushu* 2 (1922), 247.

Indem wir den Größen  $h_1, h_2, h_3$  geeignete Werte beilegen, erhalten wir aus dieser Gleichung die Werte von  $\beta$ , die zu jeder Atomebene gehören. Die so erhaltenen Zahlen sind in der linken Hälfte von Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Berechnete Werte		Beobachtete Werte		Indices der Familie der Ebenen
Indices der Ebenen $h_1, h_2, h_3$	$\beta$	Nr. der Rad.-Bd.	$\beta$	
1, 1, 0	0°	III'	0°	(1, 1, 0)
3, 3, 1	13° 13'	V <sub>0</sub> '	13°	(3, 3, 1)
0, 2, 1	18° 23'	VI'	18°	(2, 1, 0)
1, 2, 1	30° 1'	VII'	30°	2, 1, 1)
1, 1, 1	35° 16'	I'	35°	(1, 1, 1)
1, 1, 1				
0, 0, 1	45°	II'	45°	(1, 0, 0)
3, 3, 1	49° 32'	V <sub>0</sub> ', VI'	50°	(2, 1, 0)
1, 2, 0	50° 56'			
2, 1, 1	54° 45'	VII'	54°	(2, 1, 1)
1, 1, 0	60°	III'	60°	(1, 1, 0)
1, 1, 0				
3, 3, 1	71° 4'	V <sub>0</sub> ', VI'	71°	(2, 1, 0)
2, 1, 0	71° 34'			
1, 2, 1	73° 14'	VII'	73°	(2, 1, 1)
1, 0, 0	90°	I', II' III'	90°	(1, 0, 0)
0, 1, 1				(1, 1, 0)
1, 1, 1				(1, 1, 1)

Die Ergebnisse der Beobachtung finden sich andererseits in der rechten Hälfte von Tabelle 4. Die hier verzeichneten Werte sind aus Fig. 1 erhalten durch Messen der Neigung einer jeden ausstrahlenden Bande, und die Indices der Atomebenen, die diesen entsprechen, sind aus Tabelle 3 entnommen; sie wurden früher erhalten aus der Lage der starken Flecke. Als Richtung parallel zur Achse der Faseranordnung in Fig. 1, von der aus die Neigung jeder ausstrahlenden Bande gemessen ist, nahmen wir die horizontale Bande III', die durch die Atomebene (1, 1, 0) hervorgerufen wird. Beim Vergleich der berechneten und der beobachteten Werte von Tabelle 4 findet man, daß die Übereinstimmung in den Grenzen der Experimentalfehler ziemlich gut ist. Wir versuchten dann festzustellen, ob dies Ergebnis auch erklärlich ist, wenn man eine andere wichtige Achse als die diagonale des Kristalles als Achse der faserigen Anordnung annimmt, aber wir hatten keinen Erfolg. Demnach ist es nur natürlich zu schließen, daß in dem Fall der Normalfigur die Achsen der Mikrokristalle der Probe in der Faserrichtung angeordnet sind, und daß die Diagonalen der



Kristalle in der Richtung der Faserachse liegen, die parallel der Oberfläche der Lamelle ist.

Als Folge der vorhergehenden Beweisführung in Verbindung mit Fig. 1 und Fig. 2 von Tafel 3 können wir die früheren Schlüsse auf den Fall anwenden, wo die Probe nicht so groß ist wie bei der Fig. 3 von Tafel 3. Auch in solchen Fällen wird die Anordnung der Mikrokristalle in einem der moosigen Stücke dieselbe sein, wie oben angegeben. Fig. 3 (Tafel 3), welche mit einem großen blättrigen Stück erhalten wurde, ist leicht zu verstehen, wenn wir berücksichtigen, daß das blättrige Stück aus vielen kleinen Lamellen mit faseriger Anordnung besteht, wobei die Achsen der Fasern innerhalb der Winkel- ausdehnung jedes Streifens in der Ebene parallel zur Oberfläche der Lamellen verteilt sind.

In Kürze kann die Anordnung der Mikrokristalle in der Probe A zusammengefaßt werden durch die beiden folgenden Sätze:

1. Jedes Stück der Probe A besteht aus einer oder mehreren Lamellen mit faseriger Anordnung, wenn man die diagonale Achse jedes kubischen Gitters als Achse der Faser betrachtet.

2. Wenn mehrere Lamellen mit faseriger Anordnung in einem Stück der Probe vorhanden sind, so ist die Richtung der Fasern nicht genau übereinstimmend dieselbe.

Um die obigen Überlegungen zu bestätigen, untersuchten wir die Interferenzerscheinungen, welche man bei zwei verschiedenen Stellungen der Probe erhält, und zwar einmal in dem Falle, wenn sie um  $22^\circ$  um eine Richtung parallel zur Achse der Faser gedreht war, und zweitens, wenn sie  $22^\circ$  um eine Achse senkrecht zur Faserachse gedreht war.

In beiden Fällen wurden die Interferenzfiguren aufgenommen mit demselben großen blättrigen Stück, das wir bei Fig. 3, Tafel 3, benutzt hatten. Der Abstand zwischen photographischer Platte und Probe betrug 3,5 cm. Wenn unsere Betrachtungen richtig sind, so müßte die Figur im ersten Fall unverändert bleiben, während im zweiten Fall die Symmetrie der Figur vernichtet werden würde. Wie erwartet wurde, erhielt man dieselbe Interferenzfigur (Nr. 3, Tafel 3) im ersten Falle; die Interferenzfigur des zweiten Falles aber fiel ganz verschieden aus. Fig. 4, Tafel 3, ist die Photographie für den Fall, wo die Achse der Faser aus ihrer senkrechten Lage gegen den einfallenden Strahl geneigt war.

Es ist anzunehmen, daß wir dieselben ausstrahlenden Banden wie in Fig. 4, Tafel 3, finden werden, wenn wir die Beziehungen

zwischen  $\varphi$  und  $\Theta$ , sowie zwischen  $\Theta$  und  $r$  für einen bestimmten Wert von  $\beta$  entsprechend jeder Atomebene aufsuchen. Um die Werte von  $\varphi$ , die den verschiedenen Werten von  $\Theta$  der Gleichung (3) entsprechen, zu erhalten, wurden die Werte von  $\beta$  aus Tabelle 4 benutzt, und für die Werte von  $\alpha$  zwei Werte von  $90 - 22^\circ = 68^\circ$  und  $90 + 22^\circ = 112^\circ$  verwendet. Die Werte von  $\varphi$ , die  $\alpha = 68^\circ$  entsprechen, sind in der oberen Hälfte von Tabelle 5 angegeben, und die  $\alpha = 112^\circ$  entsprechenden finden sich in der unteren Hälfte. Die Zahlen für  $r$ ,

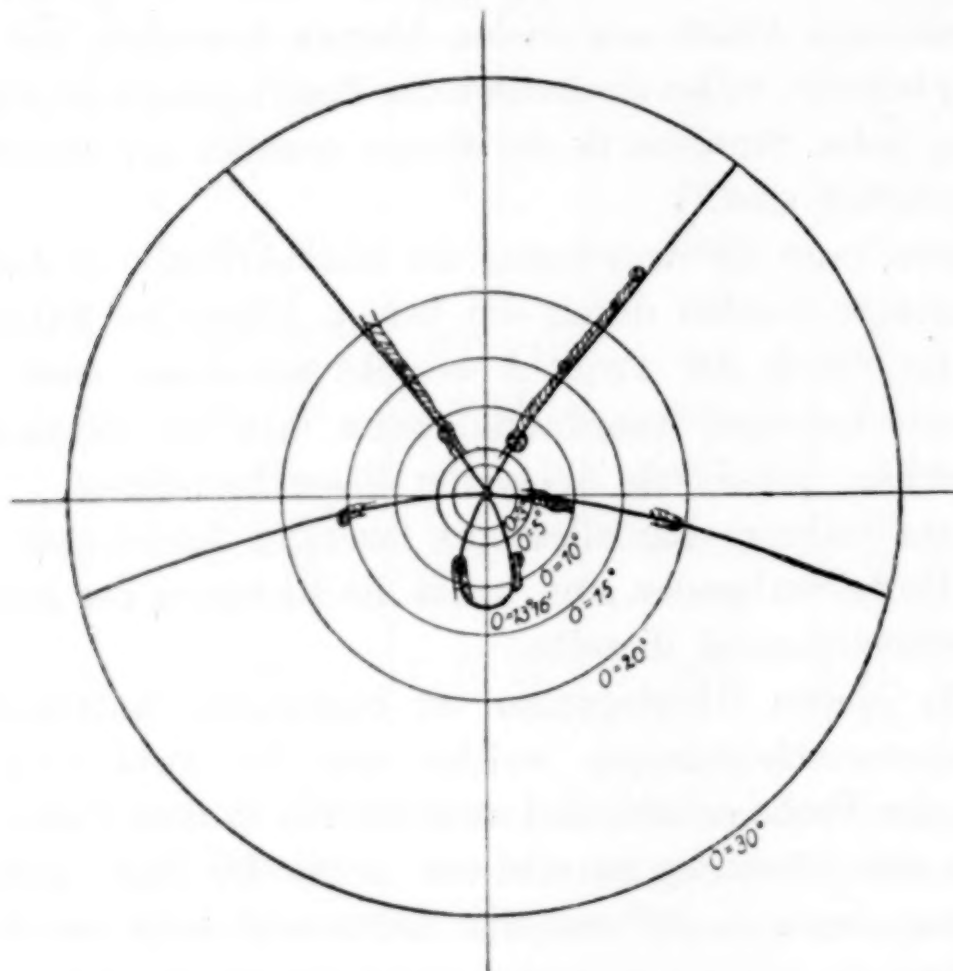


Fig. 2.

die den verschiedenen Werten von  $\Theta$  entsprechen, sind aus Gleichung (2) berechnet und in Tabelle 6 zusammengestellt. In der Fig. 2 entspricht die obere Hälfte dem Falle, wo  $\alpha = 68^\circ$  und die untere Hälfte dem Falle von  $\alpha = 112^\circ$ .

Der Teil der Figur, welcher durch die Schraffierung dargestellt wird, ist eine Kopie der Fig. 4 von Tafel 3, während der durch die starken Linien dargestellte den für  $\beta = 35^\circ 16'$  und  $\beta = 90^\circ$  berechneten Linien entspricht. Diese Linien werden hervorgerufen durch die Reflexion der wichtigsten reflektierenden Atomebene (111), und sie entsprechen den stärksten mit I' bezeichneten Banden bei normalem Einfall der X-Strahlen. Wie man aus der Figur sieht, ist die



Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Linien zufriedenstellend.

Tabelle 5.  
Numerische Werte von  $\varphi$ .  
Obere Hälfte von Fig. 2.

$\beta \backslash \theta$	$0^\circ$	$13^\circ 13'$	$18^\circ 23'$	$35^\circ 16'$	$45^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$
$0^\circ$	—	—	—	$28^\circ 17'$	$40^\circ 18'$	$57^\circ 22'$	$90^\circ$
$3^\circ$	—	—	—	$30^\circ 36'$	$42^\circ 3'$	$58^\circ 45'$	$91^\circ 13'$
$5^\circ$	—	—	$7^\circ 18'$	$31^\circ 57'$	$43^\circ 6'$	$59^\circ 37'$	$92^\circ 2'$
$10^\circ$	—	$5^\circ 46'$	$14^\circ 32'$	$34^\circ 37'$	$45^\circ 18'$	$60^\circ 5'$	$94^\circ 5'$
$15^\circ$	—	$11^\circ 49'$	$17^\circ 57'$	$36^\circ 32'$	$47^\circ 3'$	$63^\circ 15'$	$96^\circ 13'$
$20^\circ$	—	$14^\circ$	$19^\circ 36'$	$37^\circ 48'$	$48^\circ 21'$	$64^\circ 44'$	$98^\circ 27'$
$30^\circ$	—	$11^\circ 45'$	$18^\circ 29'$	$38^\circ 25'$	$49^\circ 39'$	$67^\circ 5'$	$103^\circ 29'$

Untere Hälfte von Fig. 2.

$0^\circ$	—	—	—	$28^\circ 17'$	$40^\circ 18'$	$57^\circ 22'$	$90^\circ$
$3^\circ$	—	—	—	$25^\circ 10'$	$38^\circ 17'$	$55^\circ 52'$	$88^\circ 47'$
$5^\circ$	—	—	—	$23^\circ 10'$	$36^\circ 46'$	$54^\circ 47'$	$87^\circ 58'$
$10^\circ$	—	—	—	$15^\circ 7'$	$32^\circ 15'$	$51^\circ 46'$	$85^\circ 55'$
$15^\circ$	—	—	—	—	$26^\circ 8'$	$48^\circ 19'$	$83^\circ 47'$
$20^\circ$	—	—	—	—	$16^\circ 32'$	$46^\circ 52'$	$81^\circ 33'$
$30^\circ$	—	—	—	—	—	$58^\circ 8'$	$76^\circ 31'$

Tabelle 6.

$\theta$	$r$
$0^\circ$	0
$3^\circ$	0,37
$5^\circ$	0,62
$10^\circ$	1,29
$15^\circ$	2,02
$20^\circ$	2,94
$30^\circ$	6,06

II. Probe B. Diese Probe kann in zwei Teile geteilt werden, nämlich den nadeligen Hauptteil, der viele lange Kanten nach der Achse besitzt, und dem körnigen Teil, der aus vielen Körnchen besteht, die sich am Fuße der Nadeln angesetzt haben.

Der Hauptteil: Als wir die Achse des nadeligen Teiles parallel zum einfallenden Strahl stellten, erhielten wir die Fig. 1 von Tafel 4. Wurde dieselbe Achse senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles gestellt, so daß er die Peripherie der Probe streifte, so erhielt man Fig. 2 von Tafel 4. In beiden Fällen standen die photographischen Platten senkrecht zum einfallenden Strahl und 3,2 cm hinter der Probe. Der wichtige Teil der in Fig. 1, Tafel 4, dargestellten Abbildung besteht aus einer Anzahl von DEBYE-HULL'schen Ringen,

denen sich einige LAUE'sche Flecke beigesellen. Wenngleich das Auftreten dieser Flecke zeigt, daß Kristalle von beträchtlichen Abmessungen vorhanden sind, so können wir doch aus dem Überwiegen der DEBYE-HULL'schen Ringe schließen, daß die Mehrzahl der Mikrokristalle in der Probe unregelmäßig verteilt ist in bezug auf die Richtung des einfallenden Strahles.

Nachdem festgestellt ist, daß die meisten Mikrokristalle der Probe in bezug auf die Richtung des einfallenden Strahles unregelmäßig orientiert sind, können nur die folgenden beiden Fälle eintreten:

1. Der Fall, daß die Mehrzahl der Mikrokristalle in bezug auf jede Richtung unregelmäßig angeordnet ist.

2. Der Fall, daß die Mikrokristalle der Probe meist so angeordnet sind, daß sie eine bestimmte gemeinsame Achse parallel zu der Nadelachse besitzen.

Um zu entscheiden, welcher dieser Fälle tatsächlich vorliegt, wollen wir die in Fig. 2, Tafel 4, wiedergegebene Interferenzfigur betrachten.

In dieser Figur treten eine Anzahl von ausstrahlenden Banden hervor, die mit den durch dieselben Zahlen I', II', III' usw. bezeichneten Banden von Fig. 1 zusammenfallen. Überdies zeigt sich der starke Fleck auf jeder ausstrahlenden Bande von Fig. 2, Tafel 4, in derselben Lage, wie in Fig. 1. Wir müssen demnach schließen, daß der vorher erwähnte zweite Fall auf die vorliegende Anordnung zutrifft. Die Tatsache, daß die Interferenzfigur in Fig. 2 von Tafel 4 im wesentlichen mit der Normalfigur übereinstimmt, zeigt, daß die Anordnung der Mikrokristalle entsprechend dem Fall von Fig. 2, Tafel 4, dieselbe ist, wie bei der Normalfigur, und daß die Mikrokristalle im nadeligen Teil in der Hauptsache so angeordnet sind, daß die diagonale Achse eines jeden Mikrokristalles mit der Nadelachse übereinstimmt.

Nach diesen Überlegungen ist zu erwarten, daß die Nadelrichtung, dargestellt durch  $\longleftrightarrow$  in Fig. 2 von Tafel 4 mit der Richtung der Achse der Faseranordnung übereinstimmt, d. h. daß die Richtung der ausstrahlenden Bande III' zur Atomebene (1, 1, 0) gehört. Diese Erwartung wurde gleichfalls bestätigt.

Diese Betrachtungen über den nadeligen Teil führten uns zu dem folgenden Schluß: Die Mikrokristalle in dem nadeligen Hauptteil von Probe B sind — ähnlich wie bei der Probe A — so an-



geordnet, daß die diagonale Achse jedes Gitters mit der Richtung der Nadelachse übereinstimmt, und daß im übrigen die Orientierung willkürlich ist.

Um festzustellen, ob diese Schlüsse sich auch für die inneren Teile der Nadeln bewähren, arbeiteten wir mit einer Probe, die hergestellt war durch Behandlung des nadeligen Teiles mit verdünnter Salpetersäure. Wenn der nadelige Teil eine mäßige Zeit dieser Behandlung unterworfen wurde, zerfiel er in mehrere Lamellen, deren Oberfläche parallel der Nadelrichtung lagen. Indem wir den einfallenden Strahl durch eine Lamelle schickten, die normal zu seiner Richtung angeordnet war, erhielten wir die in Fig. 3, Tafel 4, wiedergegebene Abbildung. Diese Figur entsprach durchaus der Fig. 2 von Tafel 4.

Daraus sehen wir, daß die früheren Schlüsse über die Anordnung der Mikrokristalle an der Peripherie der Proben auch für das Innere derselben zutrifft.

Körniger Teil: Die Mikrostruktur dieses Teiles ist in Fig. 5, Tafel 2, dargestellt. Man erkennt auf dieser Abbildung eine Anzahl von Zwillingskristallen.

Mit einem Stück dieser Probe erhielten wir die in Fig. 4, Tafel 4, wiedergegebene Abbildung; der Abstand zwischen der Probe und der Platte betrug auch in diesem Falle 3,2 cm. Der wichtige Teil dieser Figur besteht aus einem komplizierten Gemisch von Laueflecken, ausstrahlenden Banden und Debye-Hullringen.

Nach dieser Abbildung kann man vermuten, daß der größte Teil eines Kornes aus einer unregelmäßigen Abscheidung von Mikrokristallen besteht, welche mehrere Kristalle von beträchtlicher Größe enthält, und aus einem faserigen Teil. Weiterhin ist naturgemäß zu vermuten, daß die faserigen Teile in dieser Anordnung kleine Fragmente von derselben Konstitution sind, wie vorher beschrieben wurde.

Nach den obigen Ausführungen über die Proben A und B kommen wir zu den folgenden Schlüssen:

1. Die Mikrokristalle von Silber haben die Neigung, sich in faseriger Form abzuscheiden.
2. Die kubische Achse von jedem Würfelgitter liegt in der Richtung parallel zur Achse der Fasern.

Diese Folgerungen widersprechen denen von GLOCKER<sup>1)</sup> und BOZORTH<sup>2)</sup>, die den Nachweis zu bringen versuchten, daß elektrolytisch abgeschiedenes Silber keine regelmäßige Orientierung besitzt.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. M. CHIKASHIGE für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes Interesse, sowie Herrn Prof. U. YOSHIDA für seine freundliche Unterstützung bei den Versuchen unseren verbindlichen Dank aussprechen. Wir danken auch Herrn T. MIYOSHI, der uns bei den mikroskopischen Untersuchungen unterstützt hat.

---

<sup>1)</sup> l. c. — <sup>2)</sup> l. c.

**Kyoto** (Japan), Imperial University, Institut of Metals.

Bei der Redaktion eingegangen im Juni 1926.

---



## Weitere Beiträge zur Kenntnis der Natur der Metallalkyle.<sup>1)</sup>

Von FRANZ HEIN und FR. A. SEGITZ.

Mit 2 Figuren im Text.

### A. Allgemeines.

#### I. Leitende Lösungen der Tetraalkylammoniumjodide in Metallalkylen.

Wie in unseren vorangehenden Mitteilungen<sup>2)</sup> über die Salznatur der Alkalialkyle näher ausgeführt wurde, hatte die Feststellung des Salzcharakters der Alkalihydride<sup>3)</sup> im Verein mit der Verdrängungsreihe der Metalle in ihren organischen Verbindungen<sup>4)</sup> den einen von uns zu der Auffassung geführt, daß auch die Alkylderivate der elektropositivsten Metalle Salzcharakter besitzen müßten. Diese Ansicht war dann zunächst durch den Nachweis der Elektrolytnatur des  $\text{NaC}_2\text{H}_5$  in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bestätigt und weiterhin durch Ausdehnung der Versuche auf andere Alkalialkyle ( $\text{LiC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{KC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{LiCH}_3$ ,  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) und durch Heranziehen weiterer Metallalkyle, wie  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ , als Lösungsmittel als allgemein zutreffend erwiesen worden. Bis auf wenige Ausnahmen besaßen die untersuchten Lösungen bzw. Schmelzen merkliche, ja zum Teil beträchtliche Leitfähigkeit und konnten dementsprechend auch bequem der Elektrolyse unterworfen werden. Der mit Rücksicht auf die teilweise begrenzte Mischbarkeit der Alkalialkyle mit den Lösungsmitteln mögliche Einwand, daß in den leitenden alkalireichen Schichten nicht das Alkalialkyl, sondern das Metallalkyl dissoziiert sei, welcher Einwand rein äußerlich dadurch bestätigt zu werden schien, daß die Elektrolyse im Endeffekt nur auf eine Zerlegung des Lösungsmetallalkyls (z. B. beim System  $\text{NaC}_2\text{H}_5/\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  des  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in  $\text{Zn}$  und die

<sup>1)</sup> Über den Inhalt dieser Abhandlung berichtete FR. HEIN auszugsweise auf der Chemikertagung zu Nürnberg (Sept. 1925).

<sup>2)</sup> Vgl. *Z. Elektrochem.* 28 (1922), 469, und *Z. anorg. u. allg. Chem.* 141 (1924), 161.

<sup>3)</sup> NERNST und seine Schüler, vgl. z. B. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 130 (1923), 140.

<sup>4)</sup> *Ber.* 46 (1913), 1675.

Reaktionsprodukte der entladenen  $C_2H_5$ -Gruppen) hinauslief, war durch Überführungsmessungen entkräftet worden; diese gründeten sich auf die Messung der durch die Gleichgewichtseinstellung der beiden Schichten des  $NaC_2H_5/Zn(C_2H_5)_2$ -Systems bedingten Schichtverschiebung; hierbei entsprach die beobachtete Verschiebung nicht nur bezüglich ihrer Richtung vollauf der Auffassung des  $NaC_2H_5$  als dissoziierende Komponente, sondern es ergab sich auch ein derart großer Wert für  $1-n$  ( $\sim 0,75$ ), daß eine Auslegung der Dissoziationsvorgänge in dem angedeuteten Sinne schon aus diesem Grunde so gut wie ausgeschlossen erschien.

Es konnte nun aber immer noch der Einwurf gemacht werden, daß die als Lösungsmittel benutzten Metallalkyle, die bisher noch nicht in bezug auf ihre Lösungs- und Dissoziationsfähigkeit untersucht worden waren, möglicherweise besondere Verhältnisse bedingen könnten. Zur Widerlegung dieses Einwurfes schien es am besten nachzuweisen, daß die genannten Metallalkyle auch andere, und zwar als typische Elektrolyte erkannte Salze aufzulösen vermögen, und daß diese Lösungen gleichfalls den elektrischen Strom leiten.

Gelegentliche Versuche hatten nun gezeigt, daß Natriumhydrid und ebenso die Jodide des Natriums und Kaliums in reinem Zinkäthyl nicht merklich löslich waren und dementsprechend darin auch keine Leitfähigkeit hervorriefen. Besseren Erfolg versprachen wir uns deshalb von einem Salz, das organische Reste, und zwar möglichst Alkylgruppen enthielt, zumal nach der Auffassung verschiedener Forscher<sup>1)</sup> die Bedingungen für Solvatbildungen und Auflösung dann besonders günstig liegen sollen, wenn der zu lösende Stoff und das Lösungsmittel gemeinschaftliche Bestandteile besitzen. Solche Salze, die gleichzeitig wie die Alkalisalze und die Alkalihaloide binäre Elektrolyte darstellen und demgemäß zum Vergleich am besten geeignet erschienen, waren nun in den Tetraalkylammoniumjodiden gegeben. In der Tat war bereits der erste Versuch von Erfolg: Tetraäthylammoniumjodid löste sich in  $Zn(C_2H_5)_2$  wie vermutet auf und leitete darin den elektrischen Strom.

Zur richtigen Bewertung dieses Versuches ist zu bemerken, daß die genannten Erscheinungen der Erwartung gemäß<sup>2)</sup> nicht etwa durch eine (tiefgreifende) Umsetzung des Tetraalkylammoniumjodids mit dem Zinkäthyl hervorgerufen wurden; denn einmal war es möglich,

<sup>1)</sup> Z. B. FREDENHAGEN, *Z. phys. Chem.* **98** (1921), 66.

<sup>2)</sup> Zinkäthyl reagiert nicht mit tertiären Aminen und verhält sich nach unseren Beobachtungen auch gegenüber  $C_2H_5J$  passiv.



das quartäre Ammoniumsalz aus der Zinkäthyllösung praktisch quantitativ zu regenerieren, indem es nach der Zersetzung des  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  aus der resultierenden wäßrigen Lösung als Reineckesalz gefällt wurde, zum anderen konnte ein Solvat der Formel  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ} \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  isoliert werden, das das  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  nur locker gebunden enthielt und daher schon beim Waschen mit Äther praktisch reines  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ}$  zurückließ. Abgesehen hiervon gelang es uns festzustellen, daß  $\text{ZnJ}_2$ , das eventuell als salzartiges Reaktionsprodukt vermutet werden konnte, in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , worin es sich zumal in der Wärme nicht unbeträchtlich löste, keine Spur von Leitfähigkeit verursachte.

Diese Feststellung war um so wertvoller, als die genannten Jodide von P. WALDEN geradezu als Normalelektrolyte erkannt und zur Auf- findung mancher zahlenmäßigen Beziehungen zwischen Solvenz und Gelöstem verwandt worden waren, und es demgemäß nicht aus- geschlossen erschien, auf diesem Wege noch einen tieferen Einblick in die Lösungsverhältnisse auch der Alkalialkyle zu gewinnen.

In Erweiterung des Grundversuches fanden wir, daß sich auch das Tetrapropylammoniumjodid ähnlich wie das Tetraäthyl- ammoniumsalz verhielt, und daß diese Salze sich nicht nur in Zink- äthyl, sondern auch in Zinkmethyl und sogar in Cadmiumäthyl unter Bildung leitender Lösungen auflösten, während das Tetramethyl- ammoniumjodid eigentümlicherweise auch beim Erwärmen in keinem der genannten Solvenzien zur Lösung gebracht werden konnte.

Im einzelnen ist zu bemerken, daß die Lösungsphänomene in mancher Hinsicht denen ähnelten, die bei der Darstellung der Alkali- alkylösungen beobachtet worden waren. So bildeten sich zum Teil wie dort Doppelschichten aus, da auch hier die Mischbarkeit mit den Metallalkylen in einigen Fällen nur beschränkt war. Bemerkens- werterweise enthielten hier aber die nichtleitenden Oberschichten praktisch gar kein Salz gelöst.

Über den Grad der Löslichkeit und des Leitvermögens in den einzelnen Fällen gibt die nachstehende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 1.

Salze in	<u><math>\text{Zn}(\text{CH}_3)_2</math></u>				<u><math>\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2</math></u>			<u><math>\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2</math></u>	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ $\left\{ \begin{array}{l} c \\ \mu \end{array} \right.$			0,47 n	15,2	0,78 n <sup>1)</sup> 8,90			0,85 n	0,58 n
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ}$ $\left\{ \begin{array}{l} c \\ \mu \end{array} \right.$	2,2 n <sup>2)</sup>	0,95 n	0,67 n	0,46 n	1,81 n <sup>2)</sup>	0,67 n	0,62 n <sup>1)</sup>	nicht	3,18
	4,83	16,5	16,3	15,8	4,11	6,84	6,91	untersucht	

<sup>1)</sup> Schichtenbildung, nur untere Gleichgewichtsschicht leitend.

<sup>2)</sup> Gesättigte Lösung.

Auffallend war, daß das Tetraäthylammoniumjodid, das sich im Zinkmethyl und auch im Cadmiumäthyl ohne merkliche Wärmetönung löste, mit Zinkäthyl eine derartige Wärme entwickelte, daß ohne gleichzeitige Kühlung teilweise Zersetzung eintrat. Diese Erscheinung hat aber nach allem nichts mit der begrenzten Mischbarkeit des Systems  $(C_2H_5)_4NJ/Zn(C_2H_5)_2$  zu tun, denn das Tetrapropylammoniumjodid, das sich mit dem Zinkäthyl auch nur teilweise mischte, löste sich darin ohne merkliche Temperaturänderung auf. Besonders bemerkenswert ist fernerhin, daß sowohl die spezifische, wie auch die molare Leitfähigkeit dieser  $Zn(C_2H_5)_2$ -Lösungen in der Größenordnung mit denjenigen der entsprechenden Alkalialkyllösungen übereinstimmen.

Die Lösungen in Zinkmethyl erfordern insofern erhöhtes Interesse, als sie einmal die dissoziierende Fähigkeit des  $Zn(CH_3)_2$  dartun, die bei den Alkalialkylen sicherlich nur Nebenumstände halber nicht zutage trat, zum anderen aber wegen ihrer wesentlich größeren molaren Leitfähigkeit und der für die Metallalkyle neuartigen Erscheinung, daß mit zunehmender Verdünnung die molare Leitfähigkeit zunimmt und anscheinend gegen einen Grenzwert konvergiert.<sup>1)</sup> Bei den Alkalialkylen war ja durchweg ein zum Teil rapider Abfall der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung beobachtet worden.

Nicht minder beachtlich erscheint die Feststellung, daß auch die Cadmiumäthyllösungen des Tetraäthylammoniumjodids leiten, im Gegensatz zu den entsprechenden konzentrierteren Alkalialkyllösungen, die sich ja als völlig nichtleitend erwiesen hatten; es ist dies augenscheinlich wieder ein Zeichen, wie wichtig gewisse chemische Beziehungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel für das Hervortreten bestimmter Eigenschaften, hier der elektrolytischen Leitung, und damit des Salzcharakters sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch die Gesamtheit dieser Beobachtungen dargetan wird, daß eine ganze Reihe von Metallalkylen nicht nur Alkalialkyle, sondern auch typische Normal-elektrolyte, zum Teil sogar unter sehr ähnlichen Lösungserscheinungen und unter Bildung leitender Lösungen aufzunehmen vermag. Damit ist aber erstens bewiesen, daß die betreffenden Metallalkyle als Löser im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln keine abweichenden Erscheinungen bedingen, weiterhin, daß die Auffassung der Alkali-

<sup>1)</sup> Das geringfügige Abklingen bei weiterer Verdünnung und die hiermit zusammenhängende Maximumerscheinung können durch die Unsicherheit der spezifischen Gewichte bedingt sein.



alkyle als Salze — gestützt bisher auf das Verhalten ihrer Lösungen in den genannten Metallalkylen — durchaus berechtigt ist, und zum dritten ergibt sich aus der bereits angedeuteten Tatsache, daß die Tetraalkylammoniumjodide als Normalelektrolyte zur Auffindung mannigfacher Beziehungen bereits eingehend in den verschiedensten Solvenzien untersucht worden sind, eine Möglichkeit, auf Grund des vorliegenden Materials nähere Aussagen über den Lösungszustand der Tetraalkylammoniumjodide in den Metallalkylen und damit rückschließend auch über den entsprechenden Zustand der Alkalialkyle zu machen.

Zunächst gewähren die beobachteten Daten einen Anhalt zur Beurteilung der Größe der bisher noch unbekannten Dielektrizitätskonstanten der Metallalkyle. Es besteht nämlich nach WALDEN<sup>1)</sup> die Beziehung  $\frac{DE}{\sqrt[3]{u}} = K$ , worin  $u$  die Löslichkeit eines Salzes in Molar-

prozenten gemäß der Formel  $u = \frac{n \cdot 100}{n + N}$  ( $n$  = Anzahl der Salzmole,  $N$  = Anzahl der Lösungsmittelmole) bedeutet. Der für Tetrapropylammoniumjodid ermittelte Normalwert für  $K$  (23) würde nun aber z. B. für Zinkmethyl  $DE \sim 64$  ergeben, ein Wert, der nach allem viel zu hoch ist. Schon die Tatsache, daß die Metallalkyle keine mit den üblichen Hilfsmitteln meßbare Eigenleitfähigkeit besitzen und gemäß ihrer Siedeeigenschaften im flüssigen Zustande monomolar sind, weist nach P. WALDEN auf niedrige Dielektrikumswerte hin. Aus anderen Untersuchungen<sup>2)</sup> ergibt sich nun auch, daß  $K$  für stark dielektrische Medien wesentlich höhere, für schwache Dielektrika dagegen weit niedrigere Werte annimmt (für  $H_2O$  z. B.  $K = 76$  bei  $u = 1,07$ , für  $CHCl_3$   $K = 1,99$  bei  $u = 19,22$ ). WALDEN<sup>2)</sup> erklärt diese Unstimmigkeit damit, daß das Tetrapropylammoniumjodid in Chloroform vorwiegend hochmolekular enthalten und daher abnorm stark löslich sei (Assoziationsfaktor = 6). Nun dürfte nach obigem und auch in anderer Beziehung das Zinkmethyl und ebenso das Zinkäthyl dem Chloroform als Lösungsmittel ähnlicher sein als etwa dem Wasser, ein Schluß, der auch durch die weit bessere Anpassung der molarprozentualen Löslichkeiten des Tetrapropylammoniumjodids in diesen Medien [ $u = 23$  für  $Zn(CH_3)_2$  bzw. 24,4 für  $Zn(C_2H_5)_2$  bzw. 19,2 für  $CHCl_3$ ] gestützt wird. Hieraus kann man

<sup>1)</sup> Z. phys. Chem. 61 (1908), 633.

<sup>2)</sup> TURNER und BISSET, vgl. P. WALDEN, Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen, S. 432 (1924).

folgern, daß das Tetrapropylammoniumjodid auch in den Zinkalkylen wahrscheinlich ziemlich stark assoziiert sein wird, und es erscheint demgemäß berechtigt, in erster Annäherung für diese einen ähnlichen  $K$ -Wert wie für das Chloroform ( $\sim 2$ ) anzunehmen, was dann gemäß der Formel  $\frac{DE}{\sqrt[3]{u}} \sim 2$  zu einer größenordnungsmäßigen Kenntnis der entsprechenden Dielektrizitätskonstanten ( $\sim 6$ ) führt. Da die gesättigte Lösung in Zinkäthyl am besten definiert war<sup>1)</sup>, möchten wir den gefundenen  $DE$ -Wert in erster Linie dem Zinkäthyl zuschreiben.

Mit Hilfe dieser Daten, deren approximativer Charakter indessen nochmals betont sei, kann man nun gemäß der WALDEN'schen Beziehung<sup>2)</sup>  $x \cdot DE \cdot \sqrt[3]{v} = \text{const.} \sim 37$  auch den Assoziationsgrad der Tetraalkylammoniumjodide in den Metallalkylen näherungsweise angeben, und zwar berechnet sich  $x = 8$  [ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ] bzw.  $= 7,5$  [ $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ]. Man sieht also, daß die Normalelektrolyte hiernach, wie schon auf Grund der Leitfähigkeitsdaten vermutet wurde, recht beträchtlich aggregiert sind. In analoger Weise lassen sich auch die Assoziationszahlen der Alkalialkyle, z. B. in Zinkäthyl, näherungsweise ermitteln; vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2.

Alkalialkyl	Konzentration	Assoziationsgrad <sup>3)</sup>
$\text{KC}_2\text{H}_5$ {	5,43 n	11
	0,3 n	4
$\text{NaC}_2\text{H}_5$ {	4,45 n	10
	0,13 n	3
$\text{LiC}_2\text{H}_5$ {	2,77 n	8,5
	0,34 n	4,5

Wie man sieht, sind auch hier in Übereinstimmung mit den früheren Schlußfolgerungen<sup>4)</sup> beträchtliche Assoziationen zu verzeichnen, und der Umstand, daß die verdünnte  $\text{LiC}_2\text{H}_5$ -Lösung, die im Gegensatz zu den verdünnten  $\text{NaC}_2\text{H}_5$ - und  $\text{KC}_2\text{H}_5$ -Schichten eine, wenn auch geringe Leitfähigkeit zeigte, durchschnittlich Aggregate aus fast 5  $\text{LiC}_2\text{H}_5$ -Molekeln enthält, scheint darauf hinzudeuten, daß allgemein mindestens 4—5 Alkalialkylmolekeln in den genannten

<sup>1)</sup> Spezifisches Gewicht direkt ermittelt, außerdem wegen weit geringerer Flüchtigkeit sichereres Arbeiten.

<sup>2)</sup> Elektrochemie, S. 266;  $x$  natürlich nur vorherrschende oder Durchschnittsgattung der Molekeln.

<sup>3)</sup> Abgerundet!

<sup>4)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 168.



Lösungen assoziiert bleiben müssen, damit die Ionenbildung in merklichem Umfang erfolgen kann.

Aus diesen Feststellungen, daß einerseits die Lösungsmetallalkyle schwache Dielektrika, andererseits die Alkalialkyle darin ähnlich stark wie typische Elektrolyte, z. B.  $(C_3H_7)_4NJ$ , assoziiert sind, und aus der oben verzeichneten Beobachtung ähnlicher Lösungserscheinungen und den zum Teil der Größenordnung nach übereinstimmenden Leitfähigkeiten läßt sich schließlich folgern, daß die Alkalialkyle nicht nur salzartig schlechthin konstituiert sind, sondern wahrscheinlich sogar Salze von dem ausgesprochenen Charakter der Alkalihaloide darstellen.<sup>1)</sup>

Diese Schlußfolgerungen werden übrigens in bemerkenswerter Weise durch das Verhalten der von ISBEKOW und PLOTNIKOW<sup>2)</sup> untersuchten Lösungen von Natrium- bzw. Kaliumbromid in Aluminiumbromid gestützt, und es erscheint nicht überflüssig, hier kurz auf die wichtigsten Analogien mit den Alkalialkyl-Metallalkyl-Systemen hinzuweisen. Zunächst lehrt der Vergleich, daß die genannten Alkalibromide mit der Aluminiumbromid-Schmelze, die gleich dem  $Al(C_2H_5)_3$  praktisch nicht leitet<sup>3)</sup>, bei mittleren Temperaturen ebenfalls nur begrenzt mischbar sind und demgemäß in gleicher Weise wie z. B. die Systeme  $LiC_2H_5/Al(C_2H_5)_3$  und  $Na(C_2H_5)/Al(C_2H_5)_3$  Doppelschichten bilden, von welchen, wie dort, nur die unteren konzentrierten merkliche Leitfähigkeit besitzen. Weiterhin zeigt sich, daß auch hier nur das System, das als Komponente das Salz des weniger elektropositiven Alkalimetalls enthält ( $NaBr/AlBr_3$ ), bei angemessener Temperaturerhöhung homogen wird; von den Lösungen in  $Al(C_2H_5)_3$  ließ sich ganz analog bloß die des  $LiC_2H_5$  durch Erwärmen homogenisieren. Und schließlich sind auch die Konzentrationen und die zugehörigen molaren Leitfähigkeiten der betrachteten Systeme der Größenordnung nach durchaus vergleichbar, wie die nachstehende Gegenüberstellung dartut:

$NaC_2H_5$ in $Al(C_2H_5)_3$ bei $120^\circ$ :	$c = 4,88$ n, $\mu = 8,5$ rezipr. Ohm,
$KBr$ in $AlBr_3$ bei $95,5^\circ$ :	$c = 2,99$ n, $\mu = 6,2$ „ „

## II. Über die chemischen Aktivität anodisch nascierender Äthylgruppen.

Die Elektrolyse der Natriumäthyl-Zinkäthyllösung hatte ergeben, daß an der Anode zweifellos intermediär freie Äthylgruppen auf-

<sup>1)</sup> S. auch die Ausführungen von BJERRUM, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, V. Bd., S. 143/44.

<sup>2)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 71 (1911), 328.

<sup>3)</sup> Vgl. W. BILTZ und A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 39.

treten.<sup>1)</sup> Gelegentliche Beobachtungen hatten dann zu der Erkenntnis geführt, daß diese Äthylgruppen eine überraschende chemische Aktivität besitzen mußten; so konnte beispielsweise die anodische Auflösung von auf Kupfer niedergeschlagenem Elektrolytzink nur durch die Rückbildung von Zinkäthyl gemäß der Gleichung  $\text{Zn} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gedeutet werden. Definitiv nachgewiesen wurde dann die vorübergehende Existenz der Äthylgruppen und ihre starke chemische Wirkung durch die Bildung von Bleitetraäthyl, als Blei als Anode verwandt wurde, das dabei einen Gewichtsverlust erfuhr, der 94% der Theorie entsprach.

Es erschien nun belangvoll, die in diesen Erscheinungen sich offenbarende, höchst bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit der Äthylradikale in statu nascendi, die an das Verhalten der Halogene erinnert, auch gegenüber anderen Metallen zu untersuchen. Dementsprechend wurden unter Beibehaltung der bei der Bleiauflösung benutzten Apparatur und des  $\text{NaC}_2\text{H}_5/\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Systems als Elektrolytflüssigkeit die folgenden Metalle als Anode angewandt und auf ihr Verhalten und ihre Gewichtsveränderung während der Elektrolyse geprüft: Antimon, Cadmium, Wismut, Thallium, Aluminium, Magnesium, Gold, Zinn, Kupfer, Platin, Eisen und Tantal.

Dabei hat sich nun ergeben, daß die überwiegende Zahl dieser Metalle, nämlich Antimon, Aluminium, Magnesium, Cadmium, Wismut, Thallium, Gold und Zinn, in ähnlicher Weise wie das Zink bzw. Blei mehr oder weniger durch die nascierenden Äthylgruppen angegriffen und aufgelöst wurden, während Eisen und Tantal ebenso wie das Kupfer und Platin, wie bei diesen schon früher beobachtet wurde, sich resistent verhielten, bzw. nur gewisse physikalische Veränderungen erfuhren oder die Autoreaktionen der entladenen  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen zum Teil in sichtlicher Weise beeinflussten.<sup>2)</sup>

Die Tatsache, daß auch Thallium und Gold unter der Einwirkung der  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Radikale in nennenswertem Betrage gelöst wurden, erscheint hierbei noch insofern von besonderem Interesse, als dies nach allem nur unter Bildung von Verbindungen erfolgen kann, in welchen die genannten Metalle ausschließlich mit organischen Resten verkettet

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 179.

<sup>2)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß wir uns bei diesen Versuchen zunächst darauf beschränkt haben, die chemische Aktivität der  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen gegenüber Metallen im allgemeinen darzutun. Die Untersuchung des Verhaltens gegen die verschiedenen Modifikationen bzw. besonderen metallographischen Formen ein und desselben Metalls wird daher künftigen Versuchen vorbehalten.



sind; solche Thallium- bzw. Goldderivate waren aber bisher nicht bekannt, denn alle zurzeit beschriebenen organischen Verbindungen der beiden Metalle enthalten noch Halogene bzw. andere Säurereste.

Im einzelnen ist erwähnenswert, daß die Antimonanode wie das Blei fast quantitativ (zu 94 und 98% der Theorie) gemäß der Gleichung  $\text{Sb} + 3\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  an Gewicht verlor.<sup>1)</sup> Dementsprechend war auch nur eine äußerst geringe (aber kontinuierliche) Gasentwicklung wahrzunehmen; im übrigen färbten sich beide Schichten des  $\text{NaC}_2\text{H}_5/\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Systems auch nach stundenlanger Dauer der Elektrolyse nur schwach gelb. Die Anode selbst erwies sich nach der Einwirkung stark angegriffen, was besonders an der Herausätzung der Kristallstruktur des vorher glattgeschliffenen Metalles erkannt werden konnte.

Beim Aluminium war nur während der ersten Minuten etwas Gasentwicklung zu bemerken, und es ist sehr beachtlich, daß gleichzeitig mit dem Aufhören derselben die Leitfähigkeit der Zelle beträchtlich anstieg; sehr wahrscheinlich sind diese Erscheinungen so zu erklären, daß zuerst die Aluminiumoxydhaut störend wirkt und erst nach ihrer Beseitigung der normale Reaktionsverlauf einsetzt. Die Gewichtsabnahme des während der Elektrolyse sichtlich dünner und rauher gewordenen Al-Blechens entsprach 76% bzw. 87,2% der Theorie, wenn die Reaktion  $\text{Al} + 3\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  zugrunde gelegt wird.

Magnesium, das in Bandform verwandt wurde, löste sich auch in merklichem Maße und wurde dabei stark korrodiert, doch nahm die Leitfähigkeit im Verlauf des Versuchs (2½ Stunden) beträchtlich ab. Auffallend war es, daß nach Schütteln sich die Leitfähigkeit fast völlig wieder erholte, um dann fast ebenso schnell wieder abzusinken, Erscheinungen, die vermutlich mit der unzureichenden Durchmischung des Elektrolyten mit der hier zufällig geringen Oberschicht zusammenhängen.

An der Cadmumanode traten so gut wie gar keine Gasbläschen auf, doch trübte sich die untere leitende  $\text{NaC}_2\text{H}_5/\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Schicht bald und wurde allmählich grau. An der Kathode schied sich währenddessen das Zink abweichend von der sonst beobachteten Form besonders schwammig aus, was dadurch verursacht war, daß das anodisch gelöste Cadmium größtenteils wieder mit dem Zink nieder-

<sup>1)</sup> Die Menge der entladenen  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen wurde aus der durchgeschickten Elektrizitätsmenge, die entweder aus Stromstärke und Versuchsdauer bzw. vermittels Ag-Coulometers ermittelt wurde, berechnet.

geschlagen wurde. Die Gewichtseinbuße der besonders an der der Kathode zugekehrten Seite deutlich korrodierten Elektrode betrug 67% der nach der Gleichung  $\text{Cd} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  berechneten Menge.

Bei der Elektrolyse mit Wismut als Anode färbte sich der Elektrolyt allmählich gelb, und gleichzeitig bildeten sich am Wismut Öltröpfchen, die sich aber in der Flüssigkeit wieder lösten und erst nach Stunden einer Gasentwicklung Platz machten. Die schließlich in Lösung gegangene Wismutmenge entsprach 69% der Theorie bei nachstehender Formulierung der Reaktion:  $\text{Bi} + 3\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Die Anode war, zumal an den Rändern, stark angefressen und zerklüftet.

Unübersichtlicher waren die Verhältnisse beim Thallium, da dieses als Anode gleich zu Beginn der Elektrolyse nicht nur selber schwach schwarz wurde, sondern gleichzeitig eine derart starke Schwärzung auch der beiden Flüssigkeitsschichten bewirkte, daß eine Beobachtung der anodischen Vorgänge, speziell einer Gasentwicklung, unmöglich wurde. Vermutlich wurde durch die genannte Erscheinung, die sicherlich auf Abscheidung feinverteilten Metalles zurückzuführen ist, auch die beobachtete erhebliche Widerstandsverringerung bedingt. Der Gewichtsverlust nach mehrstündiger Elektrolysendauer betrug rund 13,3% der Theorie, bezogen auf einwertiges Thallium. Bei Annahme der Bildung von  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  würde die Abnahme 43% der Theorie betragen. Wahrscheinlich ist aber der Reaktionsverlauf so, daß primär  $\text{TlC}_2\text{H}_5$  entsteht, daß dann sekundär in  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $2\text{Tl}$  zerfällt, wobei das freiwerdende Metall sich wohl teils in der Lösung verteilt und dadurch deren Schwärzung hervorruft, teils wieder auf der Anode niederschlägt.

Besonders interessant verliefen die Versuche mit Goldanoden. Auch dieses edle Metall ging — wenn auch nur in relativ geringer Menge (1—2% der Theorie, bezogen auf dreiwertiges Gold) — unter dem Einfluß der nascierenden  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen in Lösung und konnte dann mit Sicherheit sowohl in der Lösung, als auch in dem kathodisch abgeschiedenen Metalle nachgewiesen werden. Während der Elektrolyse wurde an der Goldelektrode schwache, aber andauernde Bildung von Gasbläschen beobachtet, daneben aber auch an der Innenseite der Anode das Auftreten winziger Öltröpfchen, die fest am Golde hafteten und erst bei Erschütterung nach oben stiegen und in der Grenzzone des Schichtenpaares verschwanden. Im übrigen war sowohl mit dem Mikroskop, wie auch mit dem unbewaffneten Auge zu erkennen, daß



der Teil des Goldes, der von der leitenden Schicht benetzt war, sich verändert und eine andere Oberflächenstruktur angenommen hatte.

Merkwürdige Verhältnisse zeigten sich beim Zinn. Zunächst verwandten wir kompaktes reines Zinn des Handels als Anode. An diesem entwickelte sich nun während der ganzen Elektrolyse dauernd reichlich Gas; gleichzeitig färbte sich die obere nichtleitende Schicht über gelb allmählich braun, die untere infolge geringer Schlamm- bildung etwas grau. Eine Gewichtsabnahme war aber selbst nach mehreren Stunden nicht eingetreten. Und erst nachdem die Anode zunächst galvanisch verzinkt worden war, erfolgte unter sonst ähnlichen Umständen eine allerdings auch nur geringe und nicht immer reproduzierbare Gewichtsverminderung, die nach allem allein auf die lösende Wirkung der  $C_2H_5$ -Gruppen zurückgeführt werden konnte. Im Verlauf weiterer Versuche benutzten wir als Anode ein elektrolytisch frisch verzinktes Kupferblech, einmal, um die Auflösung mit dem Auge besser verfolgen zu können, dann aber auch, um den Einfluß der Unterlage näher festzustellen. Dabei zeigte sich nun, daß an dem in die leitende Unterschicht des  $NaC_2H_5/Zn(C_2H_5)_2$ -Systems eintauchenden Anodenteil tatsächlich im Laufe der Elektrolyse das Zinn in Lösung ging; indessen war es merkwürdigerweise nur bei Abwesenheit von Oberschicht und bei dauerndem Stromdurchgang während der Isolierung der Elektrode möglich, auch eine entsprechende Gewichtsabnahme zu konstatieren. Gasentwicklung trat erst nach dem Verschwinden des Zinns in merklichem Maße ein.

Die in diesen Versuchen zutage tretende Passivität des Zinns widerspricht insofern der Erwartung, als gerade von diesem Metall zahlreiche Organoverbindungen bekannt sind, die sich nicht nur durch verhältnismäßige Beständigkeit auszeichnen, sondern auch ziemlich leicht herstellbar sind. Vielleicht entstammt diese Schwierigkeit der direkten Synthese des  $Sn(C_2H_5)_4$  bzw. anderer Zinnäthyle aus dem Metall und den freien  $C_2H_5$ -Gruppen ähnlichen Ursachen, wie sie sich bei den Versuchen von PANETH<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern, den Zinnwasserstoff herzustellen, bemerkbar machten.

Die Metalle Kupfer, Eisen, Platin und Tantal, die, wie gesagt, als Anoden keine Spur von Auflösung durch die nascierenden  $C_2H_5$ -Gruppen erfuhren, ließen insofern ein unterschiedliches Verhalten erkennen, als am Kupfer und Eisen lediglich starke Gasentwicklung beobachtet wurde, während sich am Platin und Tantal außerdem

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *Ber.* 57 (1924), 1877.

noch ähnlich wie beim Gold Öltröpfchen bildeten, die vermutlich aus höheren Kohlenwasserstoffen bestanden. Beim Tantal war außerdem noch eine enorme Widerstandszunahme während der Elektrolyse zu konstatieren.

Versucht man, die hier wiedergegebenen Beobachtungen zusammenfassend, die mehr oder weniger große bzw. mangelnde Fähigkeit der untersuchten Metalle in genannter Weise mit den Äthylradikalen zu reagieren, mit ihren physikalischen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen, so gelangt man zu keinem Resultat. Dagegen läßt sich eine gewisse Analogie nicht verkennen, wenn man das Verhalten der betreffenden Metalle gegenüber Wasserstoff zum Vergleich heranzieht.

So ist es z. B. auffällig, daß gerade die resistenten Metalle (Fe, Cu, Ta und Pt) auch mit Wasserstoff keine eigentliche Verbindung eingehen, wohl aber befähigt sind, mit ihm sogenannte Legierungen zu bilden. Nimmt man an, daß diese Metalle auch die entladenen Äthylgruppen bis zu einem gewissen Grade wenigstens an der Oberflächenschicht<sup>1)</sup> aufzunehmen vermögen, was im Effekt auf eine Art Adsorption hinaus käme, so ließen sich manche der beobachteten Erscheinungen befriedigend erklären. Beispielsweise scheint die starke Widerstandsvergrößerung bei Tantal anoden durch derartige Vorgänge bedingt zu sein, zumal ja mit Wasserstoff beladenes Tantal dem elektrischen Strom ebenfalls einen viel größeren Widerstand als das reine Metall entgegengesetzt. Auch die Kondensation der  $C_2H_5$ -Gruppen zu höheren Kohlenwasserstoffen, wie sie am Tantal, Platin und Gold beobachtet wurde und sicherlich teilweise auch am Kupfer stattfindet, scheint am besten durch die obige Annahme erklärt zu werden. Dadurch, daß die adsorbierten  $C_2H_5$ -Gruppen anscheinend länger als solche bestehen bleiben, haben sie mehr als sonst Gelegenheit, sich zu größeren Molekülen zu kondensieren.

### B. Experimentelles.

Bezüglich der Maßnahmen, die dem besonderen chemischen Charakter der benutzten Lösungsmittel und Elektrolysierflüssigkeiten, insbesondere also der hochgradigen Empfindlichkeit der Metallalkyle gegenüber Luft usw. Rechnung tragen, braucht hier nur

<sup>1)</sup> Bei dem Umfang der Radikale wird ein tieferes Eindringen kaum stattfinden können, zumal auch eine Ionisation, wie sie nach BENNEWITZ [*Z. phys. Chem.* 111 (1924), 257] das Wasserstoffatom wahrscheinlich durch die starken Felder der Platinmetalle erfährt, hieran nicht viel ändern dürfte.



auf die entsprechenden Ausführungen in der zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> über die Salznatur der Alkalialkyle in Metallalkylen hingewiesen zu werden. Dort findet sich alles Nähere über die erforderlichen Apparaturen und Gefäße, sowie über die Reinigung des zur Luftabspernung verwandten Stickstoffs gesagt. Auch die Reinigung des Zinkäthyls, die Einzelheiten der Leitfähigkeitsmessungen und die Methoden zur Analyse der untersuchten Lösungen und zur Bestimmung ihrer Dichte sind dort eingehend beschrieben. Soweit Abänderungen bzw. sachgemäße Ergänzungen und Verbesserungen hierzu bei den jetzigen Versuchen gemacht worden sind, wird dies an den entsprechenden Stellen vermerkt werden.

## I. Darstellung, Analyse und Messung der Tetraalkylammoniumjodidlösungen.

### a) In Zinkäthyl.

1. Tetramethylammoniumjodid. Das von Kahlbaum bezogene Salz wurde zur Reinigung aus 70%igem Methylalkohol mit reinem Äther gefällt und nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Äther im Vakuum über Schwefelsäure<sup>2)</sup> getrocknet.

Beim Eintragen in reines Zinkäthyl fiel das Jodid sofort unverändert zu Boden, ohne sich — selbst beim Erwärmen auf etwa 70° — irgendwie sichtbar zu lösen, was auch durch den negativen Ausfall der Probe auf Jod (mit  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{Cl}_2$ -Wasser) in dem überstehenden Zinkäthyl (nach der wie üblich durchgeführten Zersetzung) bestätigt wurde.

2. Tetraäthylammoniumjodid, ebenfalls ein Kahlbaumpräparat, wurde in analoger Weise wie oben gereinigt, jedoch wurde es in reinem Methylalkohol (bei 30°) gelöst.

Beim Einbringen dieses Salzes in Zinkäthyl löste es sich unter so starker Wärmeabgabe, daß, wie erwähnt, teilweise Zersetzung der Lösung unter Gasentwicklung und Trübung erfolgte. Zur Darstellung der eigentlichen Lösung wurde das Salz daher in kleinen Mengen in mit Eis-Kochsalz gekühltes Zinkäthyl eingetragen, wobei vollkommen ruhig Verflüssigung stattfand und die Lösung in Form wasserklarer, mit dem überstehenden Zinkäthyl nicht weiter mischbarer Öltröpfchen schnell zu Boden sank. Die obere Schicht erwies

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 190ff.

<sup>2)</sup> Nur kurze Zeit über Schwefelsäure, dann über Chlorcalcium, da sonst merkliche Veränderungen unter Braunfärbung und Klebrigwerden erfolgten.

sich als jodfrei und war dementsprechend auch nichtleitend. Die Analysenproben der unteren Schicht wurden bei Zimmertemperatur entnommen.

0,1553 g Lösung [wie früher zersetzt]<sup>1)</sup> benötigten auf Zusatz von 5,00 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>2)</sup> 2,50 cm<sup>3</sup> n/10-NH<sub>4</sub>SCN (Titer = 1,635) zur Rücktitration, entspr. 7,85% J. 0,2640 g Lösung benötigten nach Zusatz von 10,00 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>2)</sup> 5,15 cm<sup>3</sup> n/10-NH<sub>4</sub>SCN (Titer = 1,635), entspr. 8,06% J. Mittel = 7,95% J, daraus  $c = 0,78 n$ .<sup>3)</sup>

Leitfähigkeit:  $x_{25} = 6,97 \cdot 10^{-3}$ ,  $x_{45} = 9,58 \cdot 10^{-3}$ , rezipr. Ohm;  $\frac{dx}{dt} = 1,9 \cdot 10^{-2}$ .

3. Tetrapropylammoniumjodid (KAHLBAUM) wurde zur Reinigung aus Chloroform fraktioniert mit absolutem Äther gefällt. Wie gesagt, war hier bei der Auflösung (in Zinkäthyl) keine merkliche Wärmetönung wahrzunehmen. Wie bei zweitens bildeten sich auch hier zunächst zwei wasserklare Schichten, von welchen die obere jodfrei und nichtleitend war. Weiterer Zusatz von Salz bewirkte eine entsprechende Abnahme und schließlich völliges Verschwinden der Oberschicht; hierauf wuchs die Konzentration der leitenden Phase weiter an und erreichte mit der Sättigung etwa den dreifachen Wert der Gleichgewichtskonzentration.

Analyse und Messung  $\alpha$ ) der unteren Gleichgewichtsschicht:

Spezif. Gew.<sup>4)</sup> bei 24°: 1,1136, 1,1035 g Lösung raumgleich 0,8993, 0,8890 g H<sub>2</sub>O,  $s = 1,222$ ; bei 22°: 1,1842 g Subst. raumgleich 0,9647 g H<sub>2</sub>O,  $s = 1,225$ .

Konzentr.: 0,9675, 0,7641 g Lösung benötigten 4,85, 3,91 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub> (Titer = 0,9948), entspr. 6,33, 6,46% J, im Mittel 6,39%, daraus  $c = 0,62 n$ . Die Analysen wurden potentiometrisch ausgeführt. Leitfähigkeit:  $x_{25} = 4,25 \cdot 10^{-3}$  rezipr. Ohm.

$\beta$ ) der gesättigten Lösung:

Spezif. Gew. bei 23°: 1,1516 g Lösung raumgleich mit 0,9126 g H<sub>2</sub>O,  $s = 1,259$ .

Die Konzentration wurde ebenfalls elektrometrisch ermittelt: 1,0148, 0,8958 g Lösung verbrauchten 14,70, 12,97 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub>

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 194, aber zur weiteren Verarbeitung nach Zusatz einiger Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das ZnO in verdünnter HNO<sub>3</sub> gelöst.

<sup>2)</sup> Titer = 1,0095.

<sup>3)</sup> Dichte = 1,25 geschätzt in Anlehnung an die experimentell ermittelten Dichten der (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NJ-Lösungen.

<sup>4)</sup> Methodik vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 194–195.



(Titer = 0,9948), entspr. 18,29, 18,28% J, im Mittel 18,29%, daraus  $c = 1,81 \text{ n}$ .

Leitfähigkeit:  $\kappa_{25} = 7,46 \cdot 10^{-3}$  rezipr. Ohm.

Nachweis der unveränderten Auflösung des Tetrapropylammoniumjodids in Zinkäthyl.

A. Isolierung des Solvats  $(C_3H_7)_4NJ \cdot Zn(C_2H_5)_2$ .

Zur Abscheidung der in der leitenden Lösung enthaltenen Verbindung wurde der in Fig. 1 abgebildete Apparat benutzt, dessen wesentlicher Teil aus einem mit Schliffdeckel und Hahn versehenen Frittentrichter bestand. Dieser Trichter wurde zunächst mit  $N_2$ -Füllung tariert, hierauf zwischen Hahn und Fritte mit Quecksilber, über der Fritte etwa  $\frac{1}{2}$  cm hoch mit Petroläther<sup>1)</sup> beschickt und dann nach Einsetzen des Heberaufsatzes nochmals mit  $N_2$  durchgespült. Nun wurde die in einem Schlenkgefäß präparierte  $(C_3H_7)_4NJ$ -Lösung (Konzentration etwa 1,5 n) eingehebert, darauf das etwa fünffache Volumen Petroläther darübergedrückt und an Stelle des Hebers ein gleichfalls dicht schließender Glasstab eingeführt, mit dem die beiden Schichten gut verrührt wurden. Gleichzeitig wurde das mit Filtrierpapier umwickelte Gefäß durch Aufspritzen von Äther und Beblasen stark gekühlt. Zur Isolierung des hierbei im Verlauf mehrerer Stunden an Stelle der unteren Schicht entstandenen Kristallmehls wurde schließlich der Hahn geöffnet, worauf das Hg ablief und gleichzeitig die Mutterlauge nach sich zog. Nachdem viermal mit eisgekühltem eingeheberten Petroläther nachgewaschen war, wurde zuletzt im schwachen  $N_2$ -Strom getrocknet, dann schnell wieder der Schliffdeckel aufgesetzt und gewogen. Zur Zersetzung wurden nach dem Öffnen schnell zunächst einige Tropfen  $H_2SO_3$  (anfänglich Gelbfärbung, die später wieder verschwand) und dann so viel verdünnte  $HNO_3$  hinzugefügt, bis alles gelöst war. Aus dieser Lösung wurde das Zink in der üblichen Weise als Carbonat gefällt und im Filtrat das Jod nach VOLHARD bestimmt.

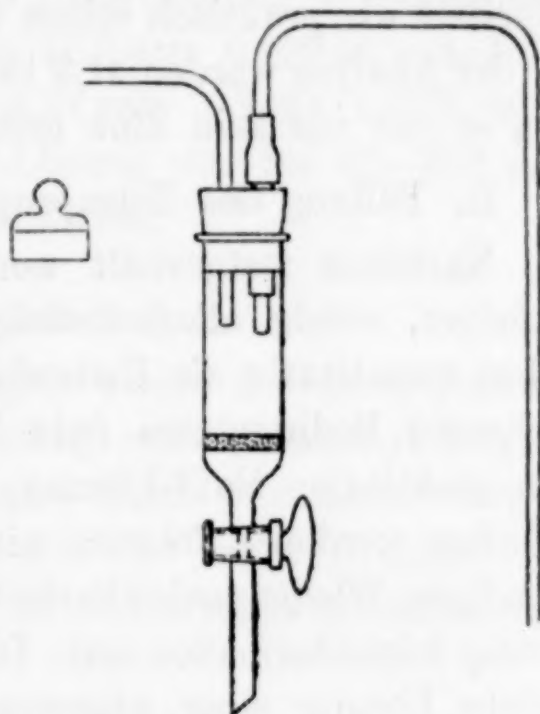


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Mit Na getrocknet.

1,3618 g Subst. ergaben 0,2637 g ZnO und verbrauchten nach Zusatz von 50,0 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (Titer = 0,9948) beim Zurücktitrieren 13,30 ccm 0,1424 n-NH<sub>4</sub>SN-Lösung.

(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NJ · Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :	Zn ber. 14,97%	gef. 15,55%
	J 29,07	29,11

Analysen von Präparaten, die bereits mit Luft in Berührung gekommen waren und dabei unter beträchtlicher Erwärmung schwachen Rauch entwickelt hatten, ergaben ein Plus von etwa 0,6 und 0,7% Jod und ein Minus von etwa 3% Zink.

Als an Stelle des Petroläthers unter sonst gleichen Bedingungen absoluter Äthyläther zum Fällern und Auswaschen verwandt wurde, erhielten wir praktisch reines unverändertes (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NJ zurück, denn bei der Analyse wurden 41,3 bzw. 38,0% Jod [für (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NJ ber. 40,5] und so gut wie kein Zink gefunden.

#### B. Fällung des Tetrapropylammonium-Reineckesalzes.

Nachdem festgestellt worden war, daß das (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N-Ion aus wäßriger, wenig alkoholhaltiger Lösung auch bei Gegenwart von J-Ion quantitativ als Reineckesalz gefällt werden kann, wofern nur geeignete Bedingungen (wie Vermeidung von Verdünnung, Zusatz von gesättigter NaCl-Lösung, Kühlung und eintägiges Stehen) eingehalten werden<sup>1)</sup>, führten wir den Versuch zum Nachweis der vollständigen Wiedergewinnbarkeit des (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N-Ions aus der Zinkäthylösung folgendermaßen aus: Die in einem Schlenkgefäß unter N<sub>2</sub> bereitete Lösung einer abgewogenen Menge (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NJ in Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wurde zunächst mit absolutem Äther (hierbei unter Umständen Auftreten einer Kristallfällung) verdünnt und hierauf mit reinem Methylalkohol tropfenweise bis zum Nachlassen der Reaktion versetzt. Alsdann wurde mit Wasser, dem einige Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zugesetzt waren, und mit verdünnter HCl in ein Becherglas gespült, die überschüssige Säure neutralisiert und darauf mit etwa 20 ccm frisch bereiteter n/20-Reineckesalzlösung<sup>2)</sup> und etwa 10 cm<sup>3</sup> 15%iger NaCl-Lösung gefällt (Gesamtolum etwa 150 cm<sup>3</sup>). Der nach etwa 15stündigem Absitzen (unter Eiskühlung) auf einem Frittentiegel gesammelte und mit wenig eiskaltem H<sub>2</sub>O gewaschene rosarote Niederschlag wurde schließlich über CaCl<sub>2</sub> im Vakuum zur Konstanz gebracht. 0,1834 g (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NJ in Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ergaben so 0,2904 g (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>N.

<sup>1)</sup> Die ausführliche Mitteilung dieser Versuche erfolgt an anderer Stelle.

<sup>2)</sup> In 10%igem Alkohol.



$[(\text{SCN})_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2]$ , ber. 0,2955 g; 0,2174 g<sup>1)</sup> desgl. 0,3429 g Reineckesalz, ber. 0,3503 g.

Ein zur Ermittlung des Einflusses der durch die Zersetzung verursachten relativ großen Flüssigkeitsmenge unter den gleichen Bedingungen ausgeführter Blindversuch ergab 0,2468 g statt 0,2523 g Reineckesalz, woraus hervorging, daß der Fehlbetrag von rund 2% nur durch die zu große Verdünnung bedingt war.

Zur Darstellung der Zinkjodidlösung in Zinkäthyl wurde das wasserfreie Zinkjodid nach VANINO<sup>2)</sup> präpariert, dann aber noch im  $\text{N}_2$ -Strom sublimiert.<sup>3)</sup> Die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthielt 12,6% J, denn 0,2549 g der Lösung verbrauchten, nach der Zersetzung des  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit 10,0 ccm 0,09948 n- $\text{AgNO}_3$ -Lösung versetzt, zum Rücktitrieren 5,21 ccm 0,1424 n- $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung. Meßbare Leitfähigkeit dieser Lösung war bei 25–50° und Gegenschalten von 22000  $\Omega$  nicht vorhanden.

#### b) In Zinkmethyl.

Für die Herstellung dieser Lösungen wurde das nach LADENBURG<sup>4)</sup> bereitete Zinkmethyl zur Befreiung von Jodmethyl längere Zeit mit Lithium behandelt, filtriert und frisch destilliert. Wegen des hohen Dampfdruckes (Sp. 46°) mußte der beim Arbeiten benötigte Stickstoff hier vor Eintritt in die Untersuchungsgefäße mit Eis gekühlt werden.

1. Tetramethylammoniumjodid: Die Lösungsversuche usw. verliefen hier, ganz ebenso wie beim Zinkäthyl, völlig negativ.

2. Tetraäthylammoniumjodid löste sich in Zinkmethyl bei portionsweisem Eintragen deutlich sichtbar unter Schlierenbildung auf. Der zu Boden sinkende geringe Rest färbte sich merkwürdigerweise allmählich gelbbraun und begann im gleichen Maße auch Gasbläschen zu entwickeln, ohne daß aber eine Erwärmung wahrzunehmen war. Der ungelöste Anteil wurde daher möglichst schnell abfiltriert, wobei ein klares, homogenes Filtrat erhalten wurde. J-Gehalt = 4,26%,

<sup>1)</sup> Hier wurde erst nach der Auflösung des  $\text{ZnO}$  mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  etwas  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zugegeben, da beim Ansäuern ein brauner Niederschlag (Perjodid) entstanden war, der erst auf Zusatz der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  über Nacht verschwand.

<sup>2)</sup> Präparative Chemie (1913), Band I, S. 442.

<sup>3)</sup> Bezüglich der Apparatur vgl. Dissert. FR. HEIN, Leipzig 1917, Teil I, Optische Untersuchungen über die Konstitution von Wismutverbindungen.

<sup>4)</sup> Ann. 173 (1874), 147.

da 0,2474 g Lösung + 5,00 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>1)</sup> 2,58 cm<sup>3</sup> 0,1635 n-NH<sub>4</sub>SCN zur Rücktitration benötigten. Daraus  $c = 0,46 n$  berechnet bei Annahme der Dichte = 1,4.<sup>2)</sup> Leitfähigkeit:  $x_{25} = 7,15 \cdot 10^{-3}$  rezipr. Ohm.

3. Tetrapropylammoniumjodid erzeugte beim Eintragen zunächst am Flüssigkeitsspiegel eine Ölschicht, die aber bei kräftigem Schütteln sich stets vollständig mit dem Zinkmethyl vermischte. Es wurde so viel Salz zugesetzt, bis es bei Zimmertemperatur sich nicht mehr sichtlich löste und zu Boden sank. Wärmetönung und bleibende Schichtenbildung waren nicht zu bemerken. Die so erhaltene klare und gesättigte Lösung wurde nach Filtration analysiert und auf ihre Leitfähigkeit untersucht.

0,1224 g Lösung + 10,00 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>1)</sup>, Rücktitration 5,00 cm<sup>3</sup> 0,1635 n-NH<sub>4</sub>SCN, entspr. 19,91% J, daraus  $c = 2,20 n$ .<sup>3)</sup> Leitfähigkeit:  $x_{25} = 1,05 \cdot 10^{-2}$  rezipr. Ohm.

Es wurde noch dreimal mit Zinkmethyl verdünnt, wobei die Lösungen stets homogen blieben.

Erste Verdünnung: 0,1954 g Lösung + 5,00 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>1)</sup>, zurücktitriert mit 2,25 cm<sup>3</sup> 0,1635 n-NH<sub>4</sub>SCN, entspr. 8,89% J, daraus  $c_1 = 0,95 n$ .<sup>3)</sup> Leitfähigkeit:  $x_{25} = 1,61 \cdot 10^{-2}$  rezipr. Ohm.

Zweite Verdünnung: 0,1305 g Lösung + 5,00 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>1)</sup>, zurücktitriert mit 2,70 ccm 0,1635 n-NH<sub>4</sub>SCN, entspr. 6,06% J, daraus  $c_2 = 0,67 n$ .<sup>2)</sup> Leitfähigkeit:  $x_{25} = 1,08 \cdot 10^{-2}$  rezipr. Ohm.

Dritte Verdünnung: 0,3212 g Lösung + 5,00 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>1)</sup>, zurücktitriert mit 2,45 cm<sup>3</sup> 0,1635 n-NH<sub>4</sub>SCN, entspr. 4,12% J, daraus  $c_3 = 0,46 n$ .<sup>2)</sup> Leitfähigkeit:  $x_{25} = 0,71 \cdot 10^{-2}$  rezipr. Ohm.

#### c) In Cadmiumäthyl,

das nach E. KRAUSE<sup>4)</sup> hergestellt wurde, löste sich das Tetraäthylammoniumjodid ohne Schichtenbildung und sonstige besondere Erscheinungen auf. J-Gehalt bei gew. Temperatur 6,48%, da 0,2964 g Lösung + 10,00 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>1)</sup> 5,25 cm<sup>3</sup> 0,1635 n-NH<sub>4</sub>SCN benötigten. Daraus  $c = 0,85 n$  bei Annahme der Dichte = 1,66<sup>5)</sup>. Leitfähigkeit:  $x_{25} = 4,14 \cdot 10^{-3}$  rezipr. Ohm.

Nach Verdünnung mit weiterem Cd(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wobei die Lösung homogen blieb, betrug der J-Gehalt 4,45%, denn 0,2740 g Lösung verbr.

<sup>1)</sup> Titer = 1,0095.

<sup>2)</sup> Für reines Zinkmethyl nach FRANKLAND, *Ann.* **130** (1864), 119,  $d_{13} = 1,386$ .

<sup>3)</sup> Dichte hier und auch bei den verdünnten Lösungen = 1,39 angesetzt.

<sup>4)</sup> *Ber.* **50** (1917), 1813.

<sup>5)</sup> Nach E. KRAUSE, Dichte des Cd(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>  $d_{4}^{18,1} = 1,6564$ .



auf Zusatz von 5,00 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub><sup>1)</sup> 2,50 cm<sup>3</sup> 0,1635 n-NH<sub>4</sub>SCN. Daraus  $c = 0,58\ n$  bei Annahme der gleichen Dichte wie oben. Leitfähigkeit:  $\kappa_{25} = 1,89 \cdot 10^{-3}$  rezipr. Ohm.

Auch diese Lösung entmischte sich nicht auf weiteren Zusatz von Cd(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

## II. Anodische Auflösung von Metallen bei der Elektrolyse von NaC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Die Versuche wurden im großen und ganzen in der gleichen Weise und mit derselben Apparatur ausgeführt, wie seinerzeit bei der anodischen Auflösung des Bleis durch die entladene C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen beschrieben wurde, weshalb hier nur auf die betreffenden Angaben hingewiesen zu werden braucht.<sup>2)</sup>

Die wie dort auswechselbaren Anoden wurden fast sämtlich aus von KAHLBAUM bezogenen reinen Metallen als Rechtecke ausgesägt, deren Größe sich etwas nach der Beschaffenheit des Materials richtete, im allgemeinen aber 20·8 mm<sup>2</sup> bei einer Durchschnittsstärke von 1—2 mm betrug. Die eine Schmalseite wurde derart mit einer kleinen Bohrung versehen, daß ein oben zu einer Feder umgebogener Kupferdraht mit Reibung eingeführt werden konnte. Im allgemeinen befanden sich die Elektroden nur zu Hälfte in der leitenden Unterschicht.

Als Stromquelle dienten 1—2 Akkumulatorenzellen. Die Stromstärke wurde mittels eines Gleitwiderstandes bei allen Versuchen soweit als möglich dauernd auf 0,02 Amp. gehalten. Die Temperatur betrug stets 50°. Die Anodengase wurden durch einen Quecksilberverschluß des seitlichen Ansatzrohres des Elektrolysiergefäßes abgeleitet. Nach beendeter Elektrolyse, die stets im Beisein von etwas Oberschicht ausgeführt wurde, wurde die Anode, wie in der oben zitierten Abhandlung beschrieben, nach Abheben der Elektrolytflüssigkeit mit Benzol gereinigt und zur Wägung gebracht.

Da alles Wesentliche dieser Untersuchungen bereits im allgemeinen Teil erwähnt worden ist, brauchen hier im übrigen nur die genauen Daten der Elektrolysendauer, der Gewichtsverluste der Anoden und die in einzelnen Fällen zugehörigen Coulometer-Silberabscheidungen, sowie bei manchen Versuchen noch einige Einzelheiten nachgetragen zu werden.

<sup>1)</sup> Titer = 1,0095.

<sup>2)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 224.

Metall	Gewichtsabnahme	Elektrolysendauer	Ag im Coulometer
Sb	0,1385 g	4 Std. 45 Min.	0,1083 g
Al	0,0370 „		
	0,0383 „	5 „ 00 „	
	0,0520 „	8 „ 51 „	
Mg	0,0139 „	2 „ 35 „ <sup>1)</sup>	0,1054 g
Cd	0,1400 „	3 „ 00 „ <sup>1)</sup>	
	0,0367 „		
Bi	0,1433 „	4 „ 00 „	
Tl	0,0870 „	4 „ 00 „	
Au	0,0033 „	4 „ 00 „	
	0,0070 „	12 „ 25 „	
Sn unverzinkt	0,0000 „	6 „ 00 „	
elektrolyt-			
verzinkt	0,0025 „	6 „ 00 „	
auf Kupfer			
niedergeschlag.	0,0029 „	6 „ 20 „ <sup>2)</sup>	
Cu	0,0000 „	6 „ 15 „	
Fe	0,0000 „	4 „ 00 „	
Pt	0,0000 „	4 „ 00 „	
Ta	0,0000 „	4 „ 00 „	

Die galvanische Verzinnung der Zinnanode erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift W. D. TREADWELLS<sup>3)</sup> aus oxalsaurer Lösung. Ein auch beim Reiben mit Filtrierpapier festhaftender Zinnniederschlag konnte erst dann erzielt werden, als dem Elektrolyten etwas Gela-  
tinelösung zugesetzt und eine Stromstärke von 0,01—0,015 Amp. eingehalten wurde. Als Anode diente ein starker Platindraht.

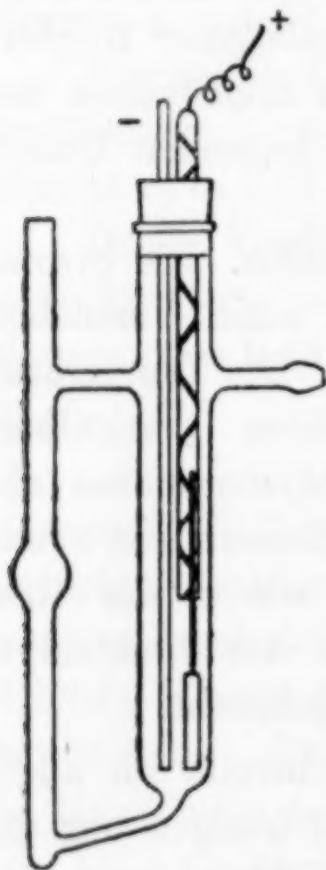


Fig. 2.

auf Cu wurde das Sn nach ENGELBURG<sup>4)</sup>, aber auch unter Gelatinezusatz, niedergeschlagen (5,6 mg). Bei der Elektrolyse des  $\text{NaC}_2\text{H}_3$  in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  erschien an dieser Anode bereits nach 15—20' das Kupfer. Die Abnahme (2,9 mg) beträgt etwas mehr als die Hälfte des überhaupt vorhandenen Sn, was davon herrührt, daß die verzinnte Fläche auch nur knapp über die Hälfte vom Elektrolyten bedeckt war. Wie schon bemerkt, konnte ein Gewichtsverlust nur dann ermittelt werden, wenn ohne Oberschicht elektrolysiert und bei der Elektrodenisolierung ohne Stromunterbrechung operiert wurde. Um letzteres zu ermöglichen, mußte das beistehende Gefäß (Fig. 2) verwandt werden, dessen dünner Schenkel zur Auf-

<sup>1)</sup> Stromstärke nicht definiert.<sup>2)</sup> 0,04 Amp.<sup>3)</sup> Elektroanalytische Methoden 1915, S. 112.<sup>4)</sup> Z. analyt. Chem. 62 (1923), 259.



nahme des Hebers diente, der bei dem sonst verwandten Apparat an Stelle der Kathode eingeführt worden war.

Gold als Anode. Zu den Ausführungen im Allgemeinen Teil<sup>1)</sup> ist noch zu bemerken, daß sich bei der ersten Elektrolyse bald nach Stromschluß der in der Oberschicht befindliche Teil der Anode schwach schwärzte, vermutlich infolge einer geringen Zinkabscheidung, indessen konnte bei Behandlung mit HCl trotz Aufhellung keine Gewichtsabnahme festgestellt werden.

Bei der zweiten Elektrolyse wurde die Anode erst nach gelegentlichem Ausschalten des Stromes schwarzgrau, und zwar beschlug sich hierbei der ganze in die Flüssigkeit (Unterschicht + Oberschicht) tauchende Teil. Bei Wiedereinschalten des Stromes wurde das Gold nur soweit wieder blank, als es mit der unteren, konzentrierten Schicht in Berührung stand.

Dieses Mal war der Metallniederschlag auf der Anode gut wägbare, denn durch Salzsäure wurden unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff 1,6 mg abgelöst. Die Anode wurde hierbei auch wieder blank und blieb dann selbst gegenüber konzentrierter HNO<sub>3</sub> gewichtskonstant.

Erwähnt sei noch, daß die Leitfähigkeit der Natrium-Zinkäthylösung bei dieser Elektrolyse nach etwa 12½ Stunden praktisch auf Null zurückgegangen war. Wurde die Doppelschicht nun durchgeschüttelt oder längere Zeit bei ausgeschaltetem Strom sich selbst überlassen, so wurde sie zwar wieder leitend, jedoch immer nur für kurze Zeit. Die untere Schicht der derart elektrolysierten Lösung erstarrte nach dem Erkalten auch bei langem Stehen nicht mehr. Die Ursache hierfür, sowie für das Verschwinden der Leitfähigkeit dürfte darin zu suchen sein, daß sich die Flüssigkeit während der langen Versuchsdauer stark mit höheren Kohlenwasserstoffen angereichert hatte.

#### **Zusammenfassung.**

Es wurde gezeigt, daß das Zinkäthyl, in welchem seinerzeit vor allem die Salznatur der Alkalialkyle erwiesen worden war, auch typische Normalelektrolyte, wie Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniumjodid, unter Bildung elektrolytisch leitender Lösungen aufzunehmen vermag. Die gleiche Fähigkeit wurde auch beim Zinkmethyl und Cadmiumäthyl festgestellt.

---

<sup>1)</sup> S. 162.

Unter Benutzung der von WALDEN und anderen für das  $(C_3H_7)_4NJ$  ermittelten Lösungsdaten wurden die *DE*-Konstanten des  $Zn(CH_3)_2$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  abgeschätzt und mit deren Hilfe die Assoziationsgrade des  $(C_3H_7)_4NJ$  und auch der Alkaliäthyle in  $Zn(C_2H_5)_2$  näherungsweise berechnet. Die Alkaliäthyle sind danach ebenso wie das  $(C_3H_7)_4NJ$  in den Metallalkylen erheblich assoziiert, was die früheren Schlüsse in bezug auf ihren Lösungszustand und Salzcharakter bestätigt.

Durch die Isolierung eines Solvats  $(C_3H_7)_4NJ \cdot Zn(C_2H_5)_2$  und durch den Nachweis der quantitativen Regenerierbarkeit des  $(C_3H_7)_4N$ -Ions aus den  $Zn(C_2H_5)_2$ -Lösungen wurde dargetan, daß die quartären Ammonsalze durch die Zinkalkyle nicht zersetzt werden. Die Lösung von Zinkjodid in  $Zn(C_2H_5)_2$  leitet nicht den elektrischen Strom.

Ferner wurde auf die große, wiederum die Salznatur der Alkali-alkyle bestätigende Analogie zwischen den Lösungen der Alkali-alkyle in Metallalkylen und den Alkalibromid-Aluminiumbromidschmelzen hingewiesen.

Schließlich wurde die früher am Zn und Pb beobachtete chemische Aktivität der anodisch entladene  $C_2H_5$ -Gruppen gegenüber einer Reihe weiterer Metalle untersucht und dabei festgestellt, daß Sb, Al, Mg, Cd, Bi, Tl, Au und Sn, letzteres unter gewissen Voraussetzungen, durch die Äthylradikale mehr oder weniger quantitativ aufgelöst wurden, während sich Cu, Pt, Fe und Ta völlig passiv verhielten.

---

Zum Schlusse sei der Liebig-Stipendien-Gesellschaft auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Unterstützung bestens gedankt.

*Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1926.

---



## Zur Frage der Stabilität des Eisencarbides bei höherem Druck.

Von ERICH SCHEIL.

Mit 7 Figuren im Text.

Das bekannte Doppeldiagramm der Fe-C-Legierungen von HEYN-CHARPY<sup>1)</sup> hat zu einer großen Anzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen geführt. Die Instabilität des Fe<sub>3</sub>C, das beim Glühen über etwa 900° spontan in Eisen und Graphit zerfällt, ist bei Atmosphärendruck vor allem durch folgende Untersuchungen sichergestellt.

1. R. RUER und F. GOERENS<sup>2)</sup> fanden, daß das  $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Eutektikum 7° unterhalb des  $\gamma$ Fe-C-Eutektikums liegt, und bei langsamer Temperaturänderung der Schmelzpunkt des  $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Eutektikums noch unterhalb des Erstarrungspunktes des  $\gamma$ Fe-C-Eutektikums bleibt. Dieser Versuch wurde von P. GOERENS<sup>3)</sup> wiederholt und bestätigt.

2. O. RUFF und E. GERSTEN<sup>4)</sup> bestimmten die Bildungswärme des Carbids zu 15 cal. Nach G. TAMMANN<sup>5)</sup> ist eine endotherme Verbindung instabiler als das Gemenge ihrer Komponenten, sofern in der Gleichung:

$$\zeta = E - \eta T - p v$$

das Glied  $p v$  gegen  $E$  zu vernachlässigen ist; das ist aber bei Atmosphärendruck der Fall.

### Der Stabilitätswechsel bei höherem Druck.

Aus den Arbeiten von F. SAUERWALD und seinen Mitarbeitern<sup>6)</sup> über die Volumenänderungen beim Erstarren von weißem und grauem

<sup>1)</sup> E. HEYN, Theorie der Eisenkohlenstofflegierungen, Berlin 1924.

<sup>2)</sup> R. RUER und F. GOERENS, *Ferrum* 1917, 161–177.

<sup>3)</sup> P. GOERENS, *Stahl u. Eisen* 1925, 137–140.

<sup>4)</sup> O. RUFF und E. GERSTEN, *Ber.* 45 (1912), 63–72.

<sup>5)</sup> G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), S. 89–98.

<sup>6)</sup> F. SAUERWALD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 135 (1924), 327; 149 (1925), 273.

Gußeisen läßt sich ableiten, wie in folgendem gezeigt werden wird, daß bei höheren Drucken das  $\text{Fe}_3\text{C}$  mit großer Wahrscheinlichkeit ein Stabilitätsgebiet besitzt. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß die Abhängigkeit monovarianter Gleichgewichte von Druck und Temperatur sich nach der Formel von CLAUSIUS-CLAPEYRON:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v}{R_p}$$

berechnen läßt. Man kann also den Schnittpunkt der beiden Eutektiken unter der Annahme, daß sie nahezu Geraden sind, berechnen, wenn man folgende Größen kennt.

1. Die Erstarrungspunkte der Eutektiken bei einer Atmosphäre; sie sind nach RUER:

$$T_1 = 1425 \text{ absolut}^2)$$

$$T_2 = 1418 \text{ „}$$

2. Die Volumenänderungen beim Erstarren; sie sind nach SAUERWALD:

$$\Delta v_1 = -0,0014^2)$$

$$\Delta v_2 = +0,0020$$

3. Die Umwandlungswärme  $R_p$ ;

diese Größe ist noch nicht gemessen worden, man kann sie aber für beide Eutektiken auf etwa 40 cal schätzen. (Der Wert für das Carbid muß um 9,5 cal kleiner sein.) Auf mechanisches Maß umgerechnet, ergibt sich für  $R_p$  ungefähr 2000 kg/cm für 1 g.<sup>3)</sup> Hieraus würde sich der Gleichgewichtsdruck zu etwa 300 kg/cm berechnen. Da jedoch kleine Fehler in den Bestimmungsgrößen die Lage des Schnittpunktes stark verändern, wird man die Größenordnung des Gleichgewichtsdrucks zu etwa 1000 kg/cm annehmen.

### Das Drucktemperatur-Konzentrationsdiagramm.

Durch die Existenz eines Gleichgewichtsdruckes liegt der Typus des  $p-t-x$ -Diagrammes ziemlich fest. Wenn das Eisen selbst bei höheren Drucken keine noch unbekannten Kristallarten bildet, was hier ausgeschlossen werden soll, bestehen bezüglich der Lage der

<sup>1)</sup> H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte II, 1, S. 415, Braunschweig 1904.

<sup>2)</sup> Der Index 1 bezieht sich auf das  $\gamma\text{Fe}$ -Graphit-Eutektikum, der Index 2 auf das  $\gamma\text{Fe}$ - $\text{Fe}_3\text{C}$ -Eutektikum.

<sup>3)</sup> Hierin bedeutet kg keine Masse, sondern eine Kraft.



beiden Dreiphasenkurven Schmelze-C-Fe<sub>3</sub>C und  $\gamma$ Fe-C-Fe<sub>3</sub>C vier Möglichkeiten.

1. I und II verlaufen vom Quadrupelpunkt aus zu höheren Drucken (Fig. 1).

2. I und II verlaufen beide vom Quadrupelpunkt aus zu niederen Drucken.

3. I verläuft zu höheren, II zu niederen Drucken (Fig. 2).

4. I verläuft zu niederen, II zu höheren Drucken. Im Falle 1 und 2 treten in gewissen  $tx$ -Schnitten retrograde Erscheinungen ein.

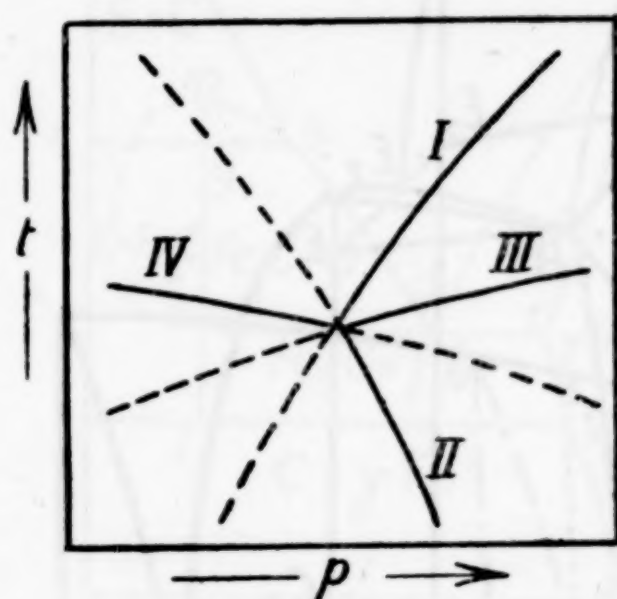


Fig. 1.

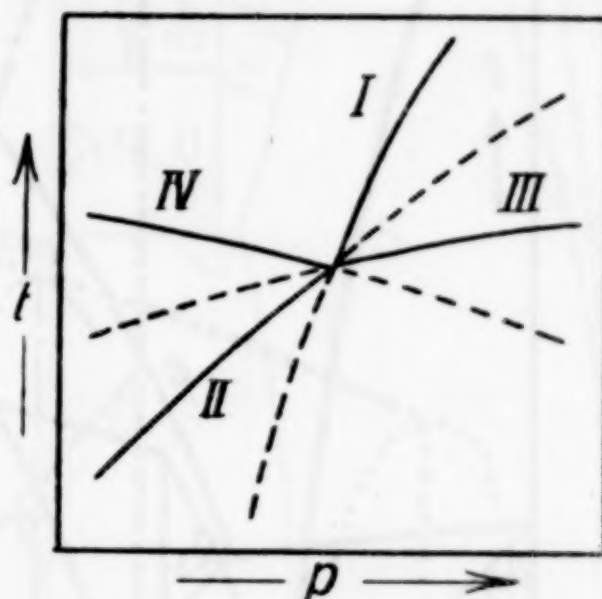


Fig. 2.

die für Fall 1 noch behandelt werden, im Falle 3 und 4 treten sie jedoch nur auf, wenn I oder II rückläufig wird.

Für die Lage der Dreiphasenkurve gilt die Regel von F. A. H. SCHREINEMAKERS<sup>1)</sup> und SCHEFFER<sup>2)</sup>, daß instabile Verlängerungen der Kurven (in Fig. 1 und 2 gestrichelt) zwischen zwei stabilen Kurventeilen liegen, mit Ausnahme eines Bereiches, in dem zwischen zwei stabilen Kurventeilen zwei instabile liegen, deren stabiler Teil von keinem instabilen Teile getrennt wird. In Fig. 1 bilden die Kurven I und III, in Fig. 2 die Kurven I und IV die Ausnahme.

Fig. 3 zeigt das  $ptx$ -Diagramm für die Lage der Dreiphasenkurven des Falles 1.<sup>3)</sup> Vom Vierphasengleichgewicht (Linie  $Q, Q_1, Q_2, Q_3$ ) gehen folgende Dreiphasengleichgewichte (Zylinderflächen) aus;  $A Q Q_3 A_2$  zwischen Schmelze- $\gamma$ Fe-C,  $B Q_1 Q_3 B_1$  zwischen Schmelze-

<sup>1)</sup> F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Z. phys. Chem.* 82 (1913), 59.

<sup>2)</sup> SCHEFFER, *Z. phys. Chem.* 84 (1913), 707.

<sup>3)</sup> Die Größenverhältnisse der Figur sind teilweise der deutlichen Darstellung wegen von den wirklichen Verhältnissen abweichend gezeichnet.

$C-Fe_3C$ ,  $CQ Q_2 C_2$  zwischen Schmelze- $\gamma Fe-Fe_3C$  und  $DQ Q_2 D_2$  zwischen  $\gamma Fe-C-Fe_3C$ . Die Schmelzkurve des Graphits verläuft nach dem Diagramm von G. TAMMANN<sup>1)</sup> mit höheren Drucken zu tieferen Temperaturen.

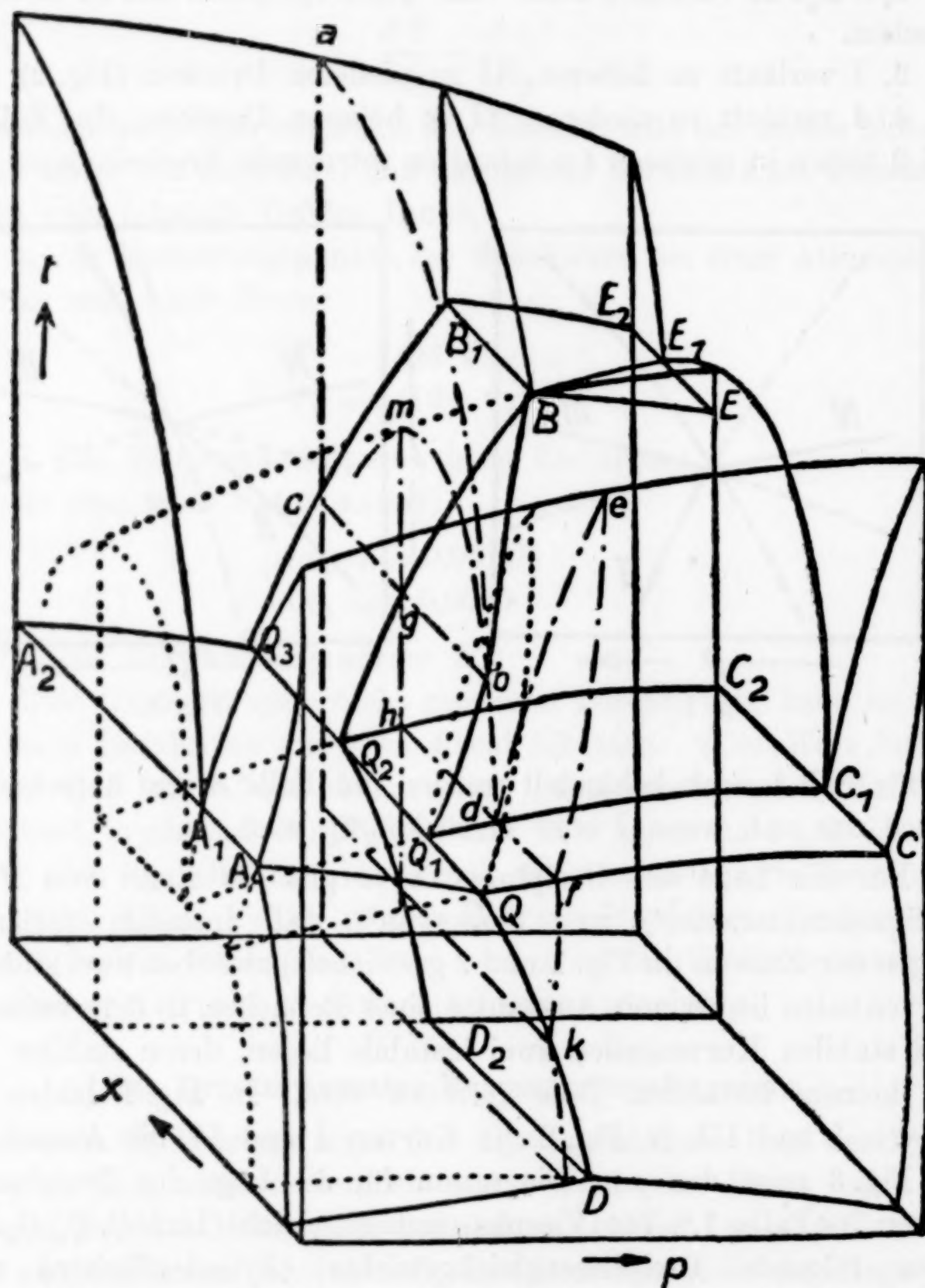


Fig. 3.

Um die Lage der Gleichgewichtsflächen bei Drucken zwischen  $Q$  und  $D$  zu verdeutlichen, ist ein  $tx$ -Schnitt aus diesem Gebiet in

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Aggregatzustände, S. 181. Leipzig 1922.



Fig. 3 eingezeichnet und in Fig. 4 besonders dargestellt. Wir haben hier eine bisher noch nicht beachtete Möglichkeit vorliegen. Kühlt man eine Schmelze von der Zusammensetzung des Eisencarbids so ab, daß die Bildung von Graphitkeimen vermieden wird, so wird bei  $m$  die Schmelze instabiler als  $\text{Fe}_3\text{C}$ , das sich dann oberhalb seiner Zerfallstemperatur ausscheidet. Eine unter Zersetzung schmelzende

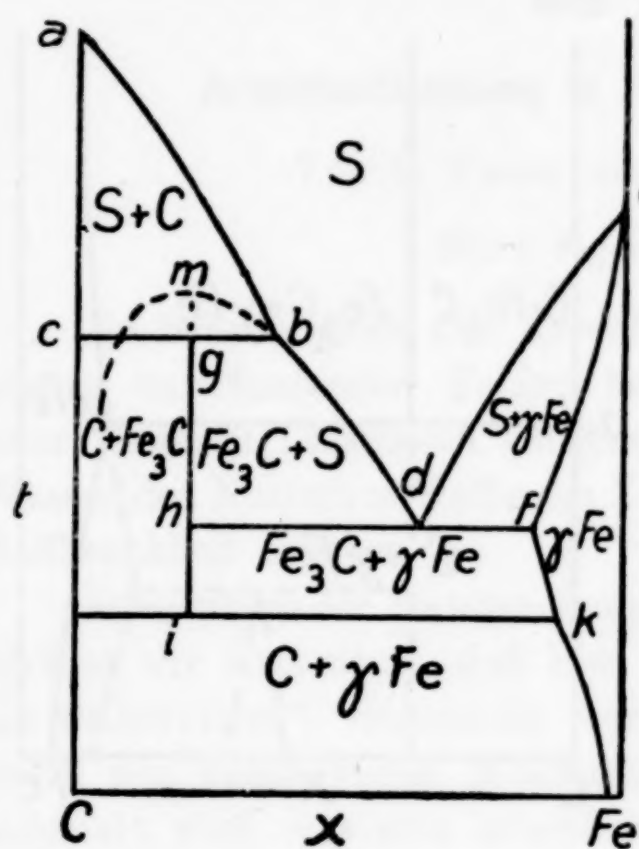


Fig. 4.

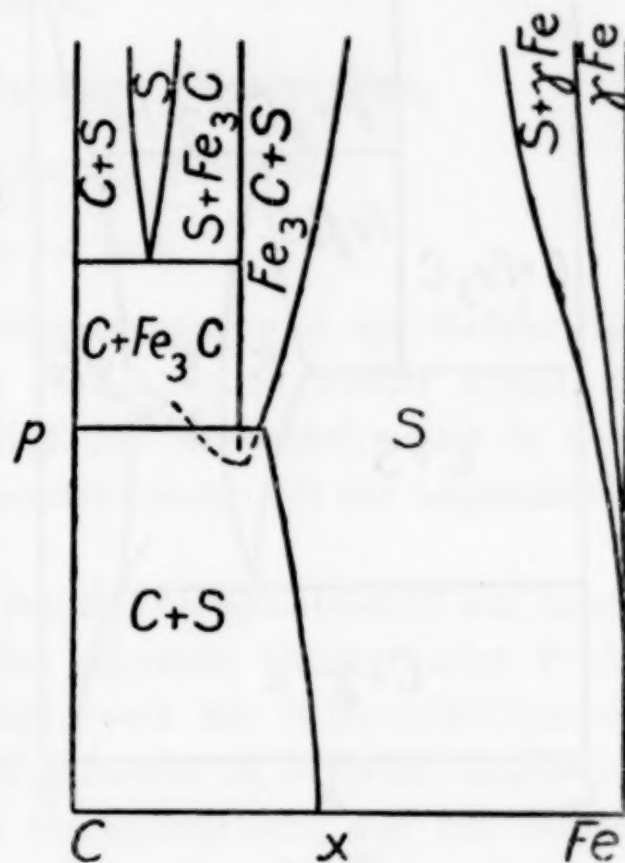


Fig. 5.

Verbindung ist also oberhalb des Zersetzungspunktes realisierbar, sobald die Bildung der bei der Zersetzung entstehenden Kristallart unterbleibt. Oberhalb des instabilen offenen Maximums ist sie jedoch nicht mehr realisierbar, da sie dann instabiler ist als die Schmelze gleicher Zusammensetzung. Daß  $\text{Fe}_3\text{C}$  wirklich ein instabiles offenes Maximum besitzt, das sich auch realisieren läßt, hat R. RUER<sup>1)</sup> für Atmosphärendruck bewiesen, und damit auch für alle Drucke bis zum Punkte B, von wo ab das  $\text{Fe}_3\text{C}$  ein stabiles offenes Maximum besitzt.

Bei  $ik$  in Fig. 4 treten die erwähnten retrograden Erscheinungen auf, weil hier die Dreiphasenkurve  $\gamma\text{Fe}-\text{C}-\text{Fe}_3\text{C}$  geschnitten wird. Das Carbid, das sich bei  $cgb$  aus Graphit und Schmelze gebildet hat, zerfällt bei  $ik$  wieder in Graphit und  $\gamma\text{Fe}$ .

Zur weiteren Verdeutlichung des  $ptx$ -Diagrammes Fig. 3 sind 3  $px$ -Schnitte in den Figg. 5, 6 und 7 mitgeteilt. Der Schnitt Fig. 5

<sup>1)</sup> R. RUER, Z. anorg. u. allg. Chem. 117 (1922), 249–261.

ist so gelegt, daß die Dreiphasenkurve  $BE$  geschnitten wird, auf der Schmelze- $C$ - $Fe_3C$  im Gleichgewicht sind. Der Schnitt Fig. 6 liegt unterhalb  $A$  und  $C$  und oberhalb des Quadrupelpunktes  $Q$ . Der Schnitt Fig. 7 liegt unterhalb des Quadrupelpunktes  $Q$ .

Während das Aussehen der  $tx$ -Diagramme durch die Lage der Dreiphasenkurven I und II in den Figg. 1 und 2 bedingt ist, so hängt

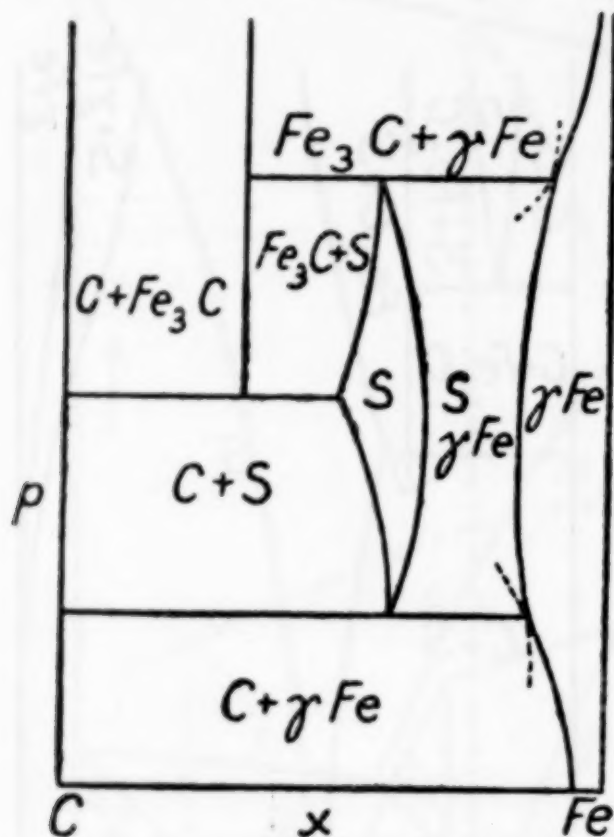


Fig. 6.

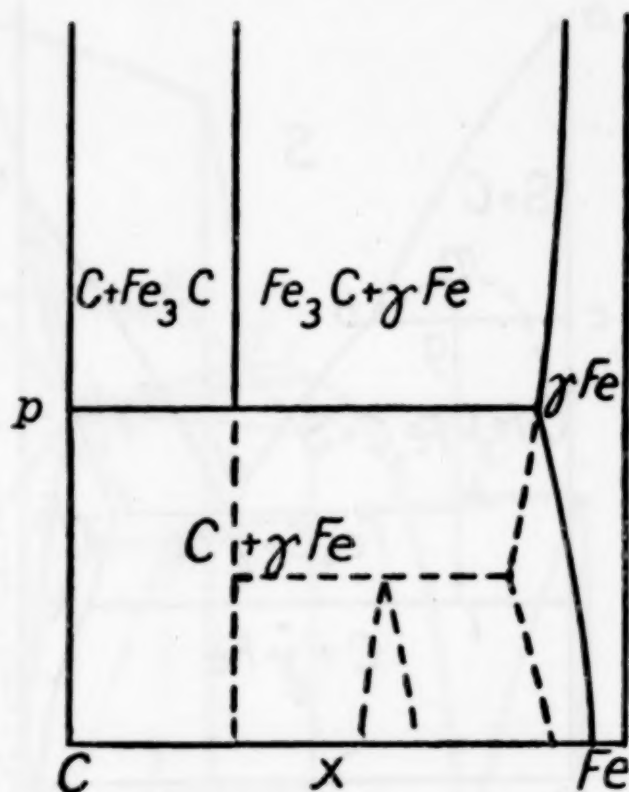


Fig. 7.

das Aussehen der  $px$ -Diagramme von der Lage der Dreiphasenkurven III und IV ab, die durch die Versuche von SAUERWALD festgelegt sind. Die spezielle Lage der Kurven I und II verändert den Typus der  $px$ -Diagramme nicht, solange sie nicht rückläufig werden.

### Zusammenfassung.

Es wird aus den Messungen von F. SAUERWALD auf die Existenz eines Gleichgewichtsdruckes zwischen den Eutektiken  $\gamma Fe$  und Graphit einerseits und  $\gamma Fe$ - $Fe_3C$  andererseits geschlossen und hierfür das  $ptx$ -Diagramm besprochen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat, bin ich zu Danke verpflichtet.

**Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung.**

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1926.



## Eine Analysenmethode für leicht flüchtige Flüssigkeiten und Gase.

### Arsenbestimmung in flüchtigen Flüssigkeiten.

Von O. FAUST und EUGEN FISCHER.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Schwierigkeit der Arsenbestimmungen und die Gefahr der hierbei unterlaufenden Fehler hat erst kürzlich wieder Anlaß zu einer längeren Diskussion gelegentlich des Arsennachweises in dem Wasser des Kurischen Haffes im Zusammenhang mit der sogenannten Haffkrankheit ergeben.<sup>1)</sup>

Gelegentlich der Untersuchung von Schwefelkohlenstoff auf Arsen mußten wir feststellen, daß hier die bekannte GUTZEIT'sche Probe mit Silbernitrat<sup>2)</sup> vollständig versagt, weil der Schwefelkohlenstoff durch den naszierenden Wasserstoff teilweise zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, was eine erhebliche Schwarzfärbung des mit Silbernitrat getränkten Filtrierpapiers zur Folge hat.

Es hat sich nun gezeigt, daß man unter Verwendung einer verhältnismäßig einfachen Apparatur durch Verbrennung und Untersuchung der Verbrennungsgase nach Absorption zu einwandfreien Ergebnissen kommt, und daß diese Methode auch für quantitative Zwecke verwertbar ist.

Um den Einfluß von event. Arsen enthaltenden Reagenzien möglichst einzuschränken, wird der Schwefelkohlenstoff im Wasserstoffstrom in nachstehender Apparatur (Fig. 1) verbrannt. Der  $\text{CS}_2$  gelangt teilweise in gasförmigem Zustand, teils in Form seiner Reduktionsprodukte zur Verbrennung. Die Verbrennungsprodukte werden mittels eines starken Luftstroms durch eine arsenfreie 30%ige NaOH gesaugt. Das vorgelegte Auffangrohr C (vgl. Figur) wird ausgespült und mit der NaOH in einen Porzellantiegel über-

<sup>1)</sup> JUCKENACK u. BRÜNING, *Chem.-Ztg.* 1925, S. 313; G. LOCKEMANN, *Chem.-Ztg.* 1926, S. 701.

<sup>2)</sup> LUNGE-BERL, „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden“, 7. Aufl., Bd. 1, S. 690 u. 849. Berlin, Springer, 1921.

geführt, in dem die Lösung mit MERCK's Perhydrol oxydiert wird. Nach dem Ansäuern wird im MARSH-LOCKEMANN'schen Apparat die eigentliche Arsenbestimmung ausgeführt. Blinde Versuche, die genau wie die Analyse selbst ausgeführt wurden, gaben nur einen minimalen, aus den Reagenzien stammenden As-Spiegel.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der in der nachstehenden Zeichnung (Fig. 1) ausgeführten Apparatur folgendermaßen:

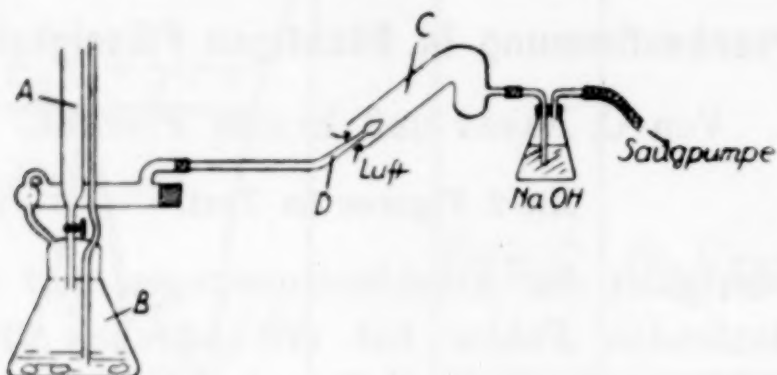


Fig. 1.

In dem MARSH-LOCKEMANN'schen Reduktionskolben *B* wird aus einigen Stückchen nach LOCKEMANN verkupferten Zinks und 30 bis 40 cm<sup>3</sup> 10—15% iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (beide As-frei, MERCK) Wasserstoff entwickelt. Nach völliger Verdrängung der Luft aus der gesamten Apparatur (1/2 Std.) wird der aus der ausgezogenen Röhre *D* entweichende Wasserstoff angezündet und gleichzeitig die Saugpumpe in Tätigkeit gesetzt. Der zu prüfende CS<sub>2</sub> wird nun durch den Trichter *A* in den Reduktionskolben *B* tropfenweise in längeren Zeitspannen eingetragen, wobei allmählich teils Vergasung, teils Reduktion eintritt. Die Dämpfe und gasförmigen Reduktionsprodukte werden mit dem Wasserstoff an der Spitze des nicht allzu fein ausgezogenen Röhrchens *D* verbrannt und die Verbrennungsprodukte durch den starken Luftstrom in das vorgelegte Auffangrohr *C* und die anschließende NaOH gesaugt, die sich in einem 50 cm<sup>3</sup> Jenenser Verbrennungskölbchen befindet. Die Verbrennung von 5 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> läßt sich auf diese Weise in ungefähr 1 1/2—2 Std. (bei mehr Substanz in entsprechend längerer Zeit) bewerkstelligen.

Man spült nun das Auffangrohr mit etwas NaOH-Lösung sorgfältig in einen geräumigen Porzellantiegel aus, in den man auch die Natronlauge des Erlenmeyerkölbchens überführt. Dann oxydiert man die Lösung vorsichtig mit Perhydrol MERCK, zersetzt den Überschuß an diesem in der Hitze, säuert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, kocht nochmals kurz aus und führt die Lösung nunmehr zur Prüfung auf Arsen





stoff aus einem KIPP'schen Apparat oder einer Wasserstoffbombe durchzuleiten.

Man kann auf diese Weise ohne weiteres Kohlenstoff- und auch Schwefelbestimmungen in leicht flüchtigen Körpern vornehmen. Beispielsweise könnte man im Schwefelkohlenstoff unter Verwendung bekannter Absorptionsmethoden eine Bestimmung des Schwefels und auch des Kohlenstoffs durchführen. Nötigenfalls kann man das Kölbchen zur Erleichterung der Verdunstung des zu untersuchenden Stoffes etwas erwärmen. Es wäre auch vielleicht möglich, durch entsprechende Apparaturveränderungen gewisse Gasanalysen in der vorgeschlagenen Weise durchzuführen.

**Premnitz** (Westhavelland), I. G. Farbenindustrie, Zentrallaboratorium Werk Premnitz.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1926.

---



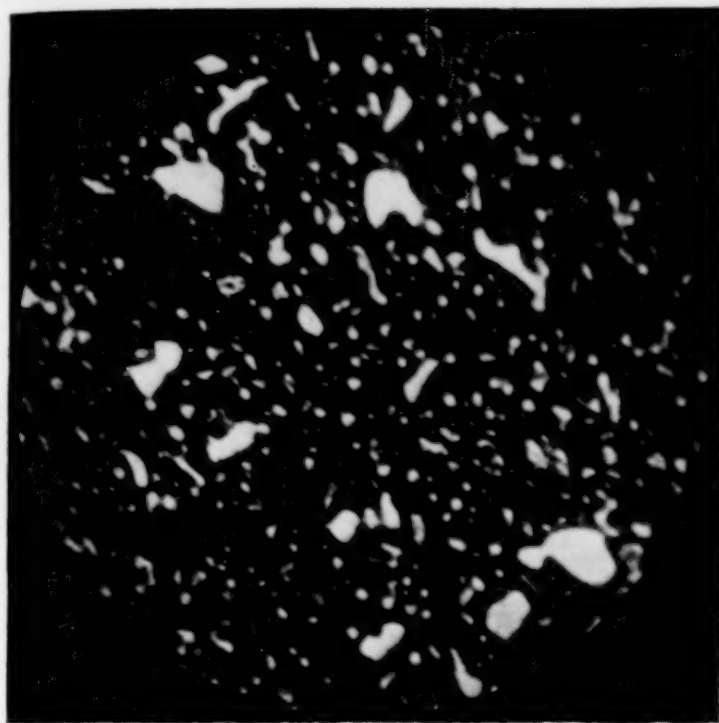


Fig. 1.  
Geätzt mit Salpetersäure.  
× 1000.

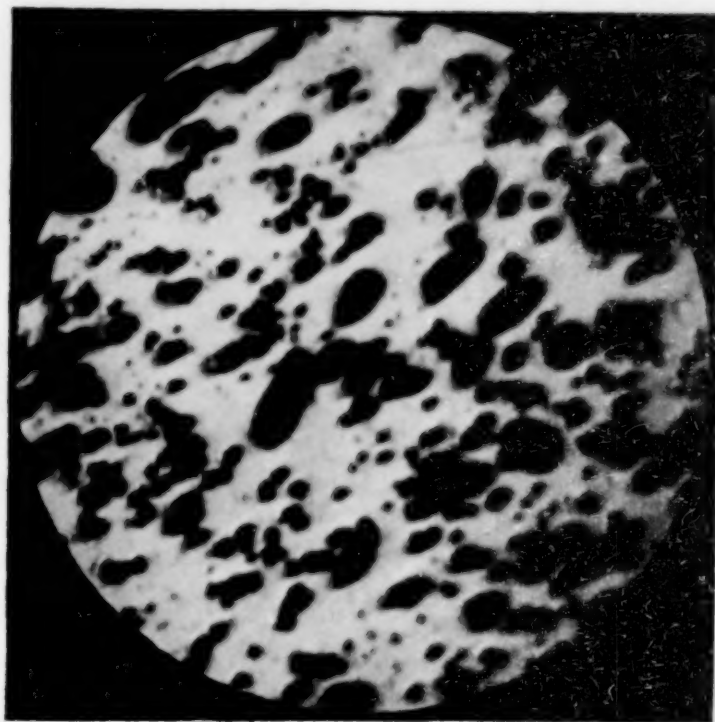


Fig. 2.  
20 Sekunden geätzt mit Lösung Nr. 5.  
× 1000.

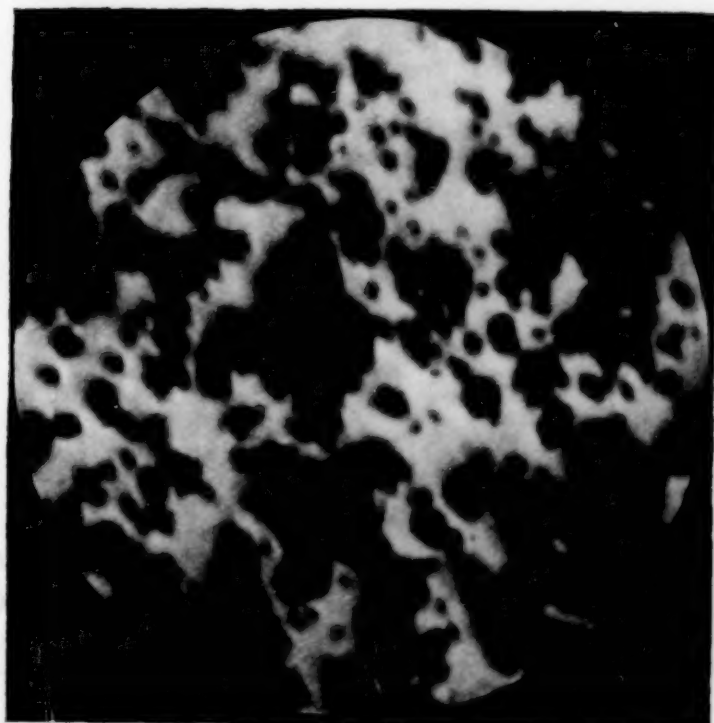


Fig. 3.  
40 Sekunden geätzt mit Lösung Nr. 5.  
× 1000.

TAKEJIRO MURAKAMI und KIN'ICHI SOMEYA





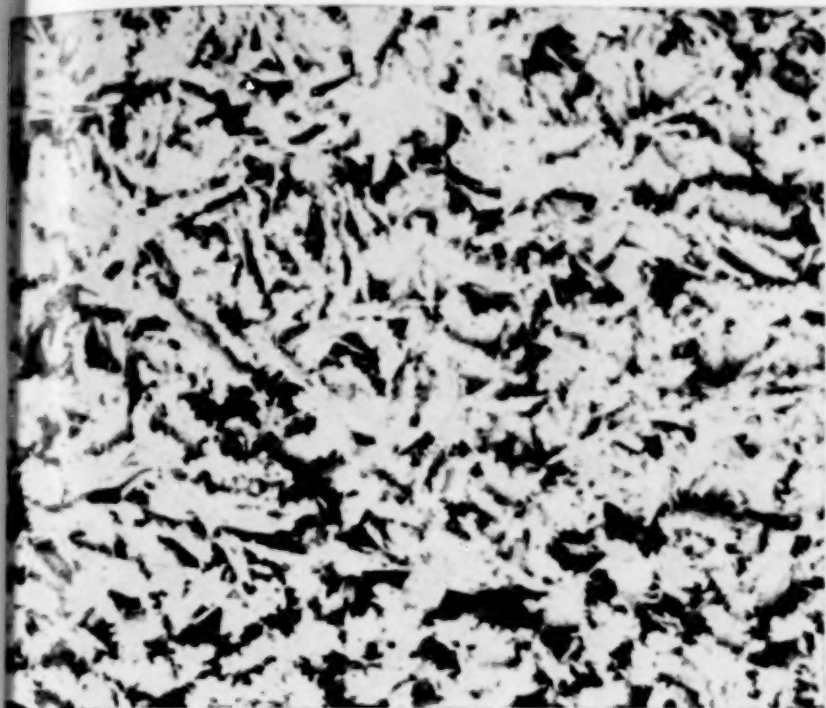


Fig. 1. Mikrostruktur von Probe A.  
Ansicht des Querschnittes.  $1:1\frac{1}{2}$ .

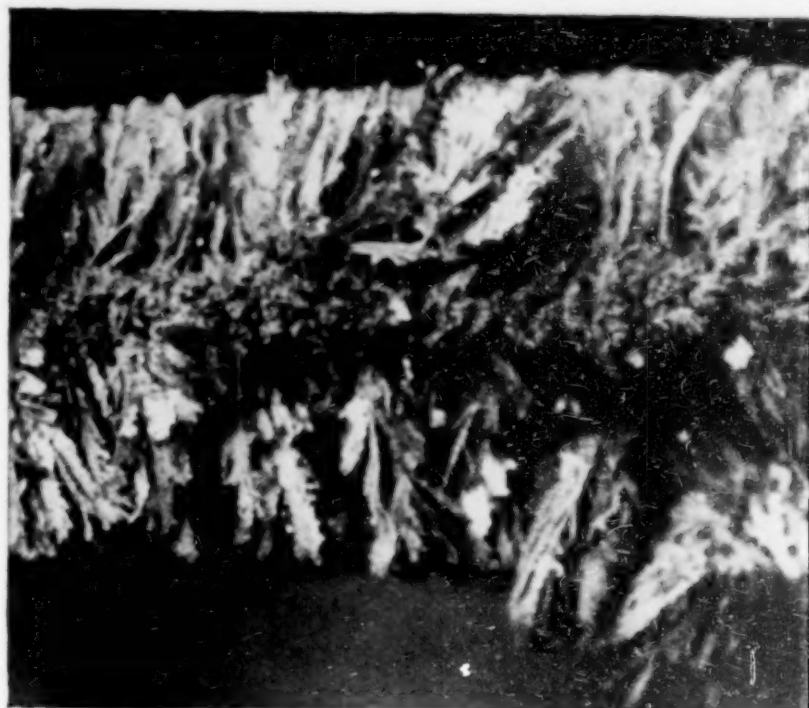


Fig. 2. Mikrostruktur von Probe A.  
Longitudinal.  $1:1\frac{1}{2}$ .

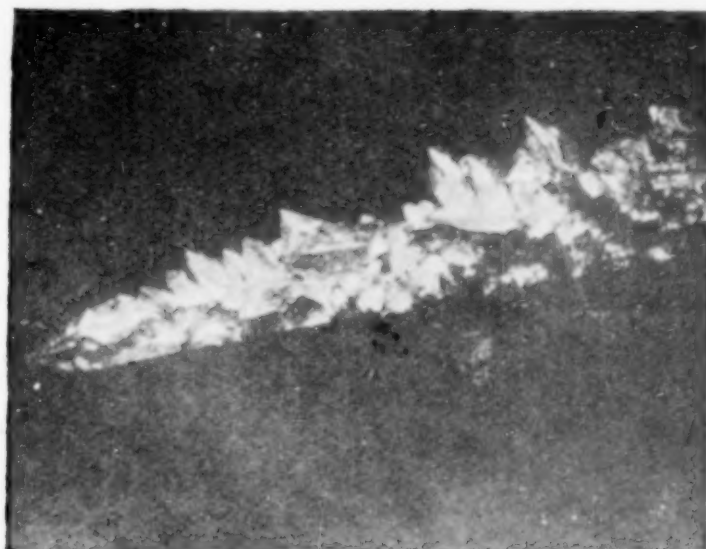


Fig. 3. Makrostruktur von Probe B.  
(Normale Abscheidung.)



Fig. 4. Mikrostruktur von Probe A.  
Moosiger Teil. 200mal vergr.

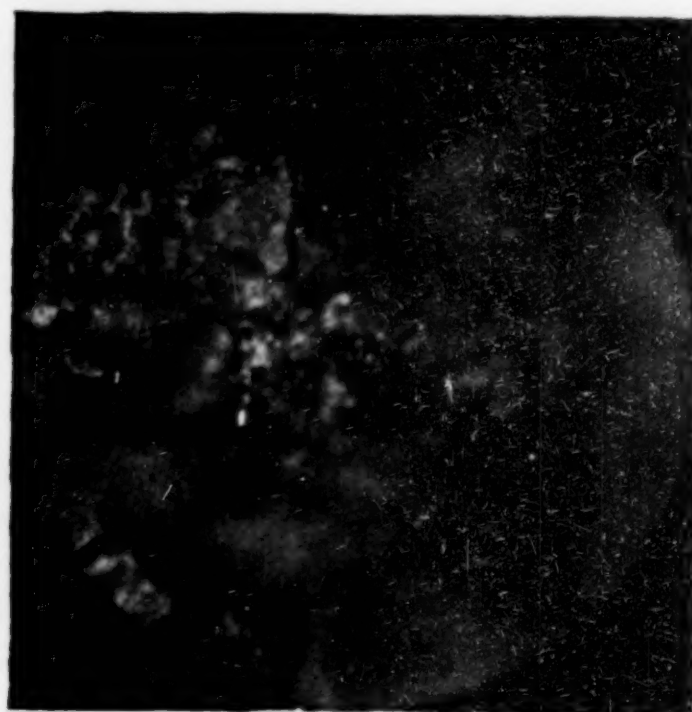
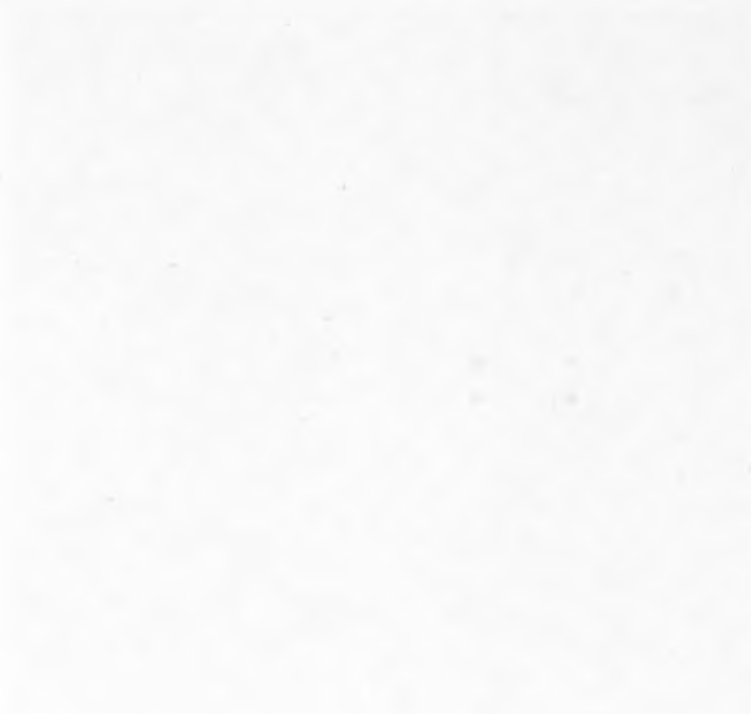


Fig. 5. Mikrostruktur von Probe B.  
Körniger Teil. 140mal vergr.

HIDEKI HIRATA und HISAJI KOMATSUBARA

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION  
PUBLISHED WEEKLY  
CHICAGO, ILL., MAY 1, 1919  
Vol. 34, No. 19



THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION  
PUBLISHED WEEKLY  
CHICAGO, ILL., MAY 1, 1919  
Vol. 34, No. 19



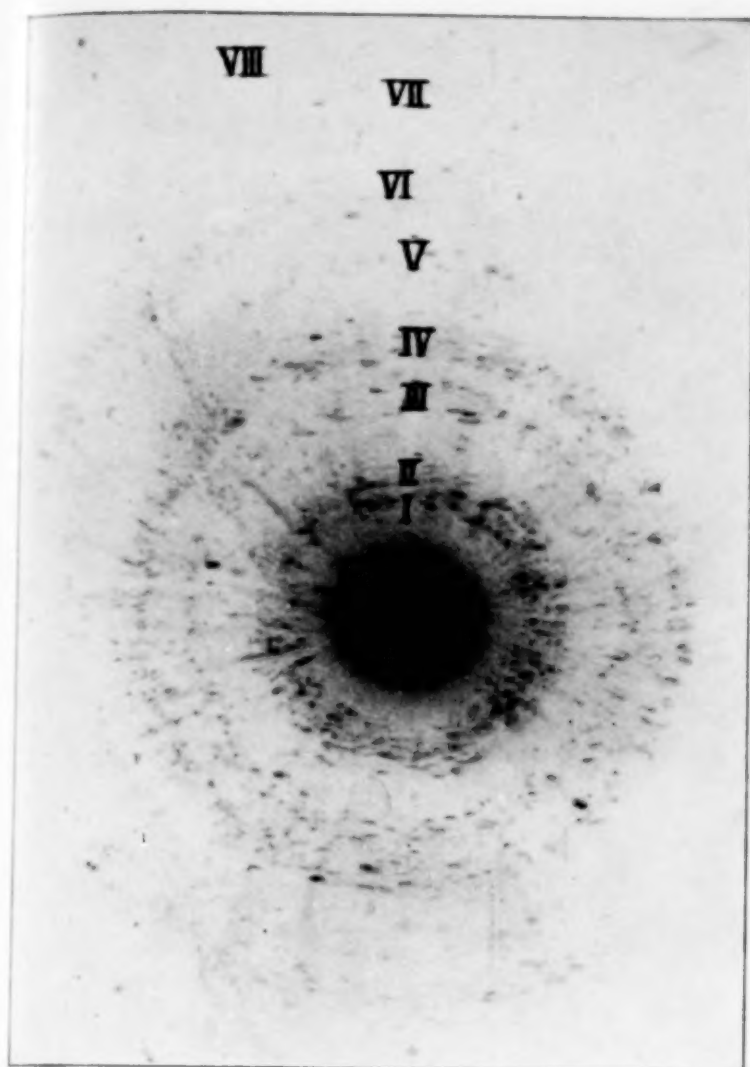


Fig. 1.

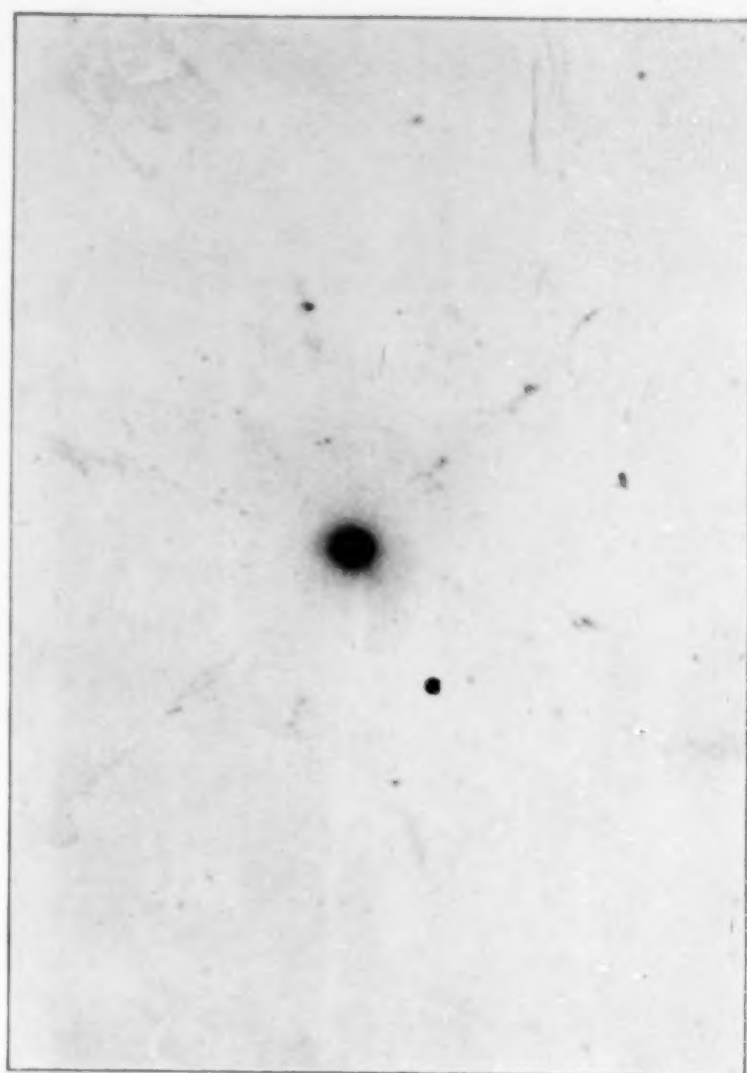


Fig. 2.

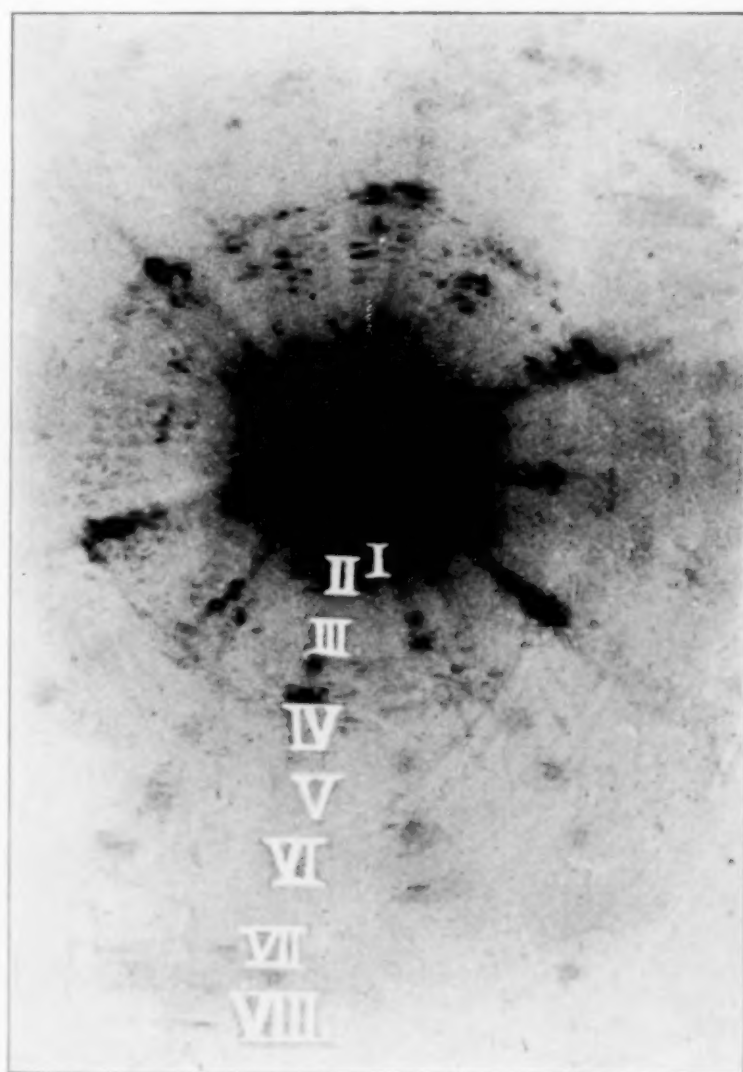


Fig. 3.

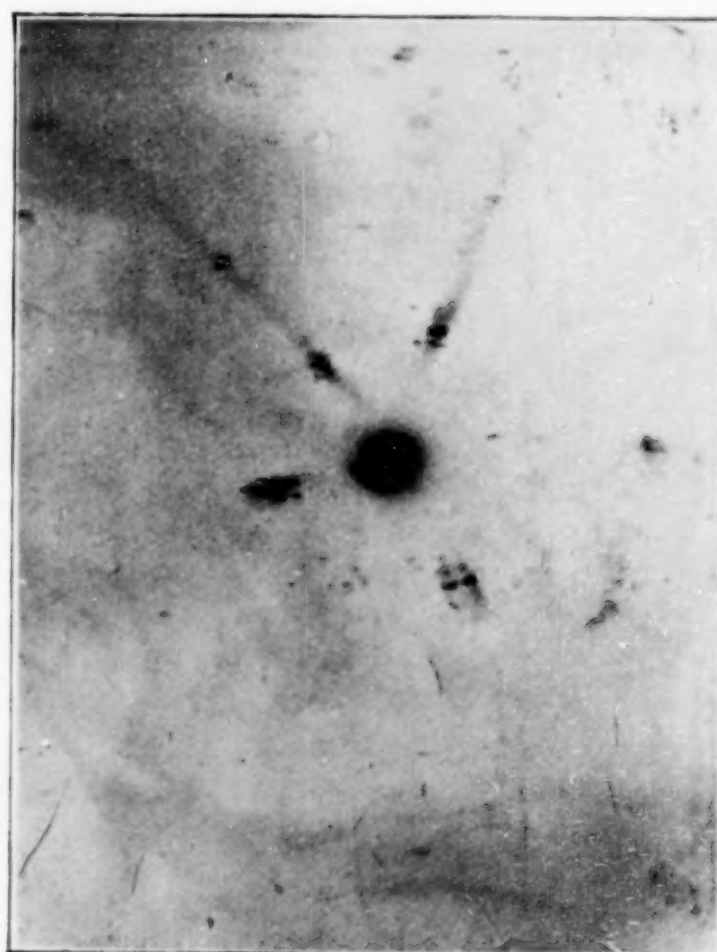


Fig. 4.

HIDEKI HIRATA und HISAJI KOMATSUBARA

Verlag von Leopold Voss in Leipzig





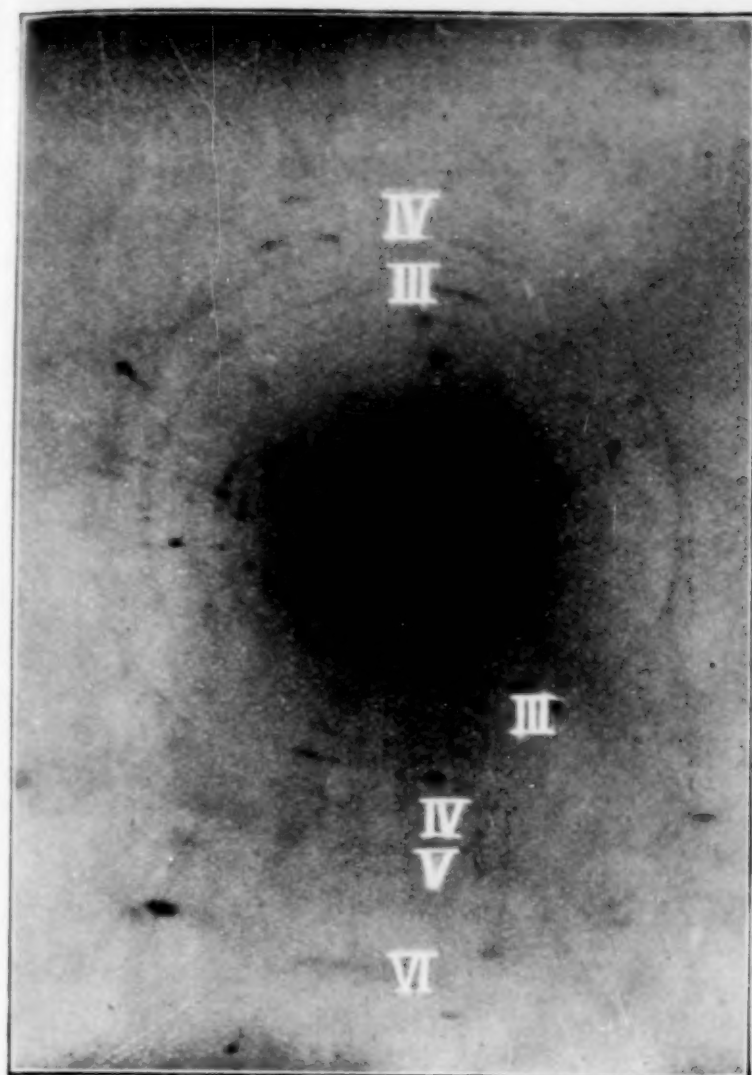


Fig. 1. Hauptteil.

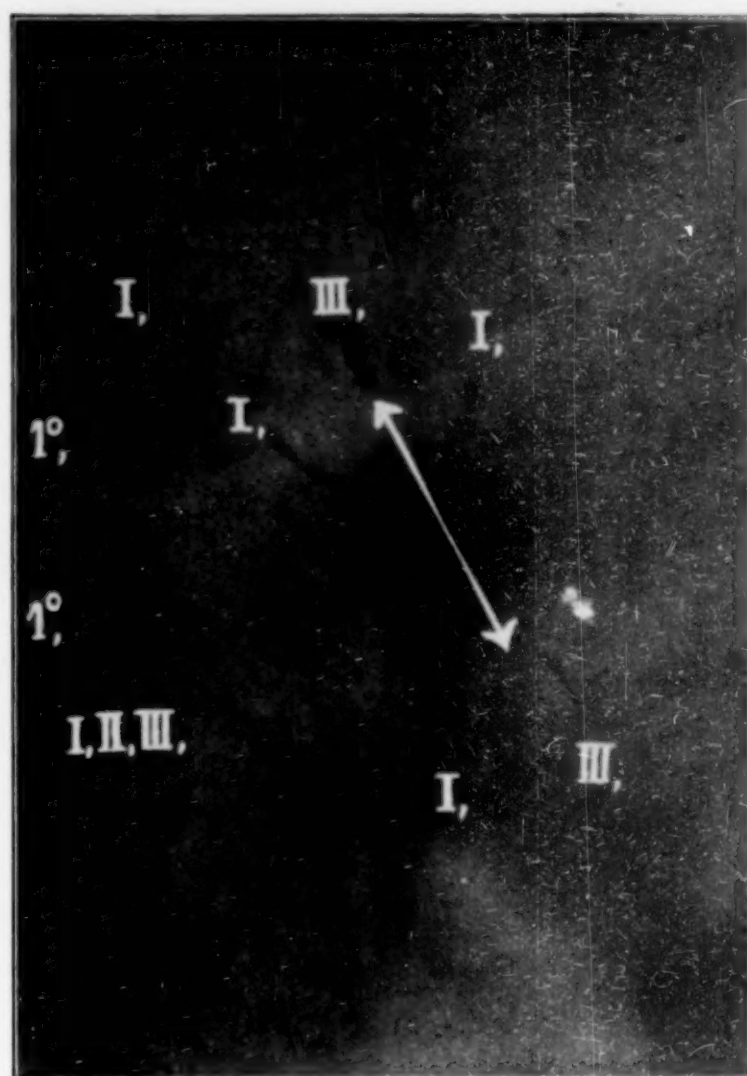


Fig. 2. Hauptteil.

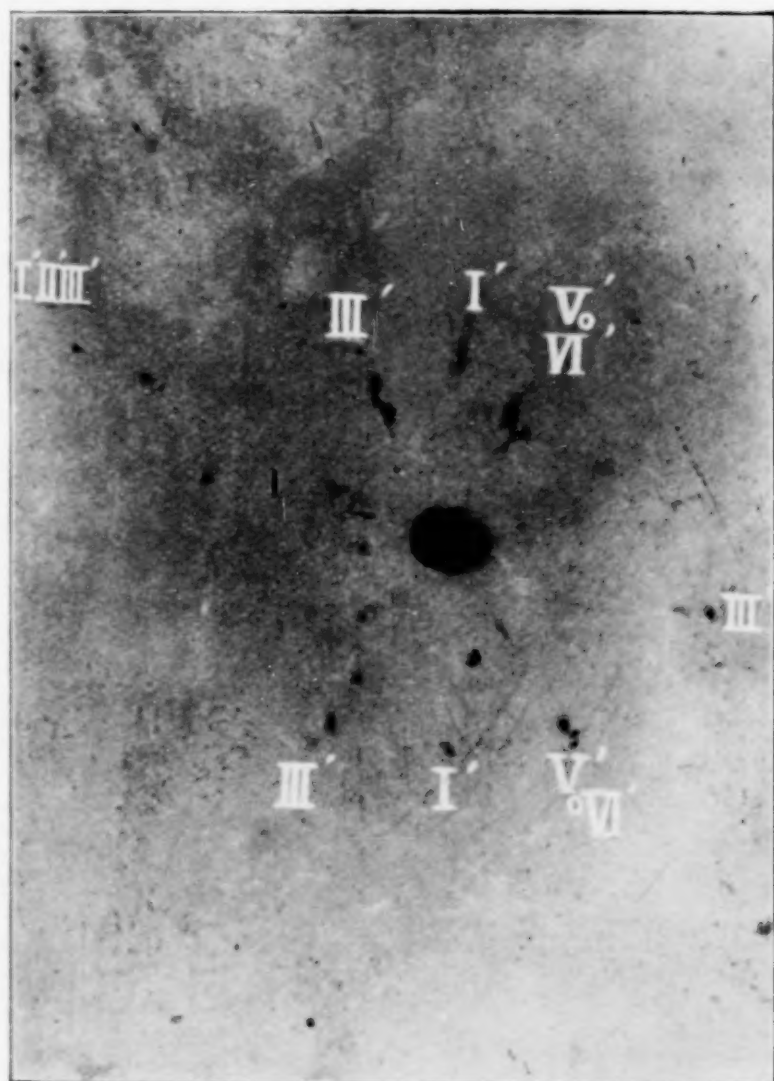


Fig. 3. Innerer Hauptteil.

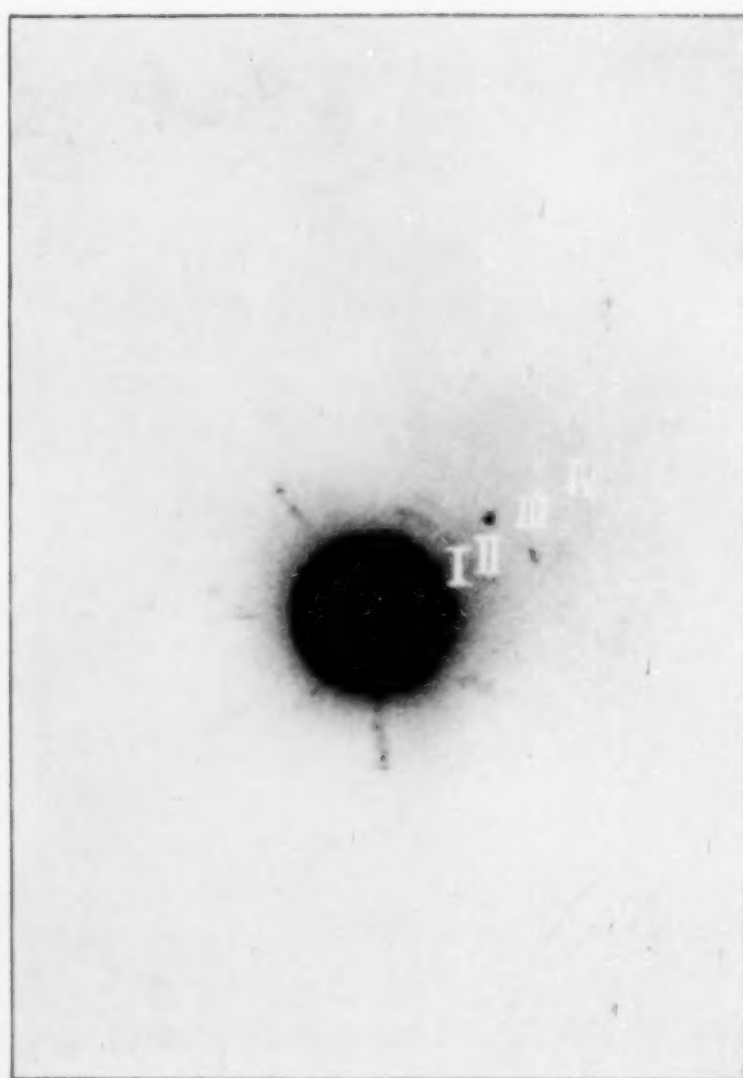


Fig. 4. Körniger Teil.

HIDEKI HIRATA und HISAJI KOMATSUBARA.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig